

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

ANNELORIE MATTAR KNESEBECK

SÍNTESE QUÍMICA DE ÁCIDO MÁLICO COM O CATALISADOR
MONTMORILONITA K10

CURITIBA

2019

ANNELORIE MATTAR KNESEBECK

SÍNTESE QUÍMICA DE ÁCIDO MÁLICO COM O CATALISADOR
MONTMORILONITA K10

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Everton Fernando Zanoelo

Coorientador: Prof. Dr. Fernando Wypych

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

K68s

Knesebeck, Annelorie Mattar

Síntese química de ácido málico com o catalisador montmorilonita K10 [recurso eletrônico] / Annelorie Mattar Knesebeck. – Curitiba, 2019.

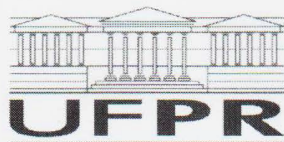
Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2019.

Orientador: Everton Fernando Zanoelo – Coorientador: Fernando Wypych.

1. Ácido málico. 2. Ácido fumárico. 3. Ácido maleico. 4. Catálise heterogênea. 5. Montmorilonita K10. I. Universidade Federal do Paraná. II. Zanoelo, Everton Fernando. III. Wypych, Fernando. IV. Título.

CDD: 546.24

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894




MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA QUÍMICA
- 40001016056P9

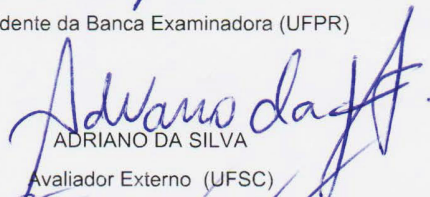
TERMO DE APROVAÇÃO

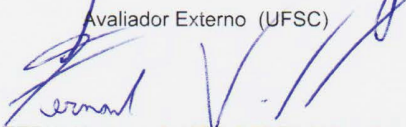
Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **ANNELORIE MATTAR KNESEBECK** intitulada: **SÍNTESE QUÍMICA DE ÁCIDO MÁLICO COM O CATALISADOR MONTMORILONITA K10**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 22 de Fevereiro de 2019.


EVERTON FERNANDO ZANOELO
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)


ADRIANO DA SILVA
Avaliador Externo (UFSC)


FERNANDO AUGUSTO PEDERSEN VOLL
Avaliador Interno (UFPR)

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família por todo o apoio, em especial à minha mãe pela compreensão e paciência nos momentos difíceis e ao meu pai pelas caronas diárias, conversas e ideias que tanto auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho. Ao meu noivo Gustavo pelo companheirismo e troca de ideias constantes. Aos meus amigos, especialmente Ana Queren, Felipe, Fillemon, Klayton e Paulo, pelas conversas, almoços juntos e por tornarem felizes mesmo os momentos difíceis. Aos meus colegas do PPGEQ por todo o auxílio, em especial Ronald, Alexis e Fabiane por me ensinarem tudo o que sei sobre os experimentos no laboratório. Ao meu orientador Prof. Everton pelo acompanhamento e por tudo que me ensinou. Ao Prof. Fernando Voll por acompanhar todas as fases do trabalho como membro da banca avaliadora e aos demais professores da UFPR que de alguma forma contribuíram para este mestrado. Finalmente, agradeço a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

Neste trabalho foi investigada a atividade do catalisador *montmorilonita K10* na síntese química do ácido málico. Essa rota consiste na hidratação e isomerização do ácido fumárico a altas temperaturas e pressões e é tipicamente catalisada por ácidos inorgânicos fortes, como os ácidos sulfúrico e clorídrico. Os produtos obtidos da síntese são os ácidos málico e maleico, sendo o último um subproduto indesejado gerado em pequenas quantidades. As reações foram realizadas em um reator batelada isotérmico e foram obtidas curvas cinéticas nas temperaturas de 448 K, 463 K, 478 K e 493 K com tempos de reação de 0 a 600 min. A concentração das espécies de interesse foi determinada por cromatografia líquida (UPLC). Os experimentos foram realizados para o sistema com e sem *montmorilonita K10*, de forma a obter dados da conversão térmica e catalítica do ácido fumárico. Observou-se que para todas as temperaturas a reação com o catalisador alcançava melhores conversões de ácido fumárico, demonstrando que a *montmorilonita K10* possui atividade catalítica no sistema. O modelo cinético para o sistema não-catalítico foi desenvolvido, assim como 21 possíveis modelos para o sistema catalítico, representando cada hipótese de mecanismo e etapa controladora das reações de hidratação e isomerização do ácido fumárico. Após simulação de todos os modelos, pôde ser concluído que o mecanismo catalítico mais provável é a reação entre ácido fumárico e água adsorvidos e as etapas controladoras das duas reações é a reação na superfície. O ajuste aos dados experimentais foi capaz de prever de forma satisfatória a tendência de consumo do reagente e formação dos produtos para o sistema catalítico e não-catalítico. Foi avaliada também a influência da regeneração da *montmorilonita K10* em diversos ciclos de uso, sendo demonstrado que sua regeneração e reutilização em 4 ciclos de reação não acarreta em perda significativa de atividade catalítica. Testes adicionais para avaliar a influência da velocidade de agitação do reator, quantidade de catalisador utilizado e tamanho de partícula também foram realizados, demonstrando que nenhum desses fatores possui influência expressiva na conversão do reagente. Adicionalmente, foram calculados os fatores de efetividade interna (η) para o sistema com partículas de *K10* de diferentes tamanhos e comprovou-se que a difusão interna não é determinante para a taxa da reação catalítica.

Palavras-chave: ácido málico. Ácido fumárico. Ácido maleico. *Montmorilonita K10*. Catálise heterogênea.

ABSTRACT

This work investigated the catalytic activity of *montmorillonite K10* in the chemical synthesis of malic acid. It consists on the hydration and isomerization of fumaric acid at high temperatures and pressures, usually catalyzed by strong inorganic acids, such as sulfuric and hydrochloric acids. The synthesis yields malic and maleic acid, an undesirable byproduct produced in small amount. The reactions were carried out in a batch isothermal reactor and kinetic curves were obtained at 448 K, 463 K, 478 K e 493 K, with reaction times varying from 0 to 600 min. Concentration of the species were determined by ultra-performance liquid chromatography (UPLC). Experiments with and without catalyst were made, in order to acquire both thermal and catalytic conversion data. It was observed that, for all temperatures, the catalytic system yielded higher conversions of fumaric acid, indicating that *montmorillonite K10* has catalytic activity in this system. The kinetic model of the non-catalytic reaction was developed, as well as 21 possible models to the catalytic one, representing each hypothesis of mechanism and controlling steps for both reactions. After simulation of all models, it was concluded that the most likely mechanism is the reaction of fumaric acid and water adsorbed and the controlling steps for both reactions are the surface reactions. The fitting of the model to the experimental data was able to predict the behavior of the catalytic and non-catalytic system. The influence of regeneration of *montmorillonite K10* during several reaction cycles was also evaluated, demonstrating that its reuse in 4 cycles did not result in great loss of catalytic activity. Additional tests to assess the impact of stirring speed, amount of catalyst and particle size were carried out, indicating that none of this factors impact expressively on fumaric acid conversion. Furthermore, intern effectiveness factors to different sized *K10* particles were calculated, proving that internal diffusion is not a limiting step to the rate of the catalytic reaction.

Key-words: malic acid. Fumaric acid. Maleic acid. *Montmorillonite K10*. Heterogeneous catalysis.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – FÓRMULA ESTRUTURAL DO ÁCIDO <i>d</i> -MÁLICO (a) E <i>l</i> -MÁLICO (b).	18
FIGURA 2 – ESTRUTURA DOS ÁCIDOS FUMÁRICO (a) E MALEICO (b).	22
FIGURA 3 – MECANISMO DE REAÇÃO PROPOSTO DA HIDRATAÇÃO DE ÁCIDO FUMÁRICO CATALISADA POR BASES.....	25
FIGURA 4 – ATUAÇÃO DO CATALISADOR NA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DA REAÇÃO.	31
FIGURA 5 – INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO NA CONVERSÃO DE F.....	54
FIGURA 6 – INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE CATALISADOR NA CONVERSÃO DE F.	55
FIGURA 7 – INFLUÊNCIA DO TAMANHO DA PARTÍCULA DE CATALISADOR NA CONVERSÃO DE F.	57
FIGURA 8 – PERFIS DE CONCENTRAÇÃO EXPERIMENTAIS E CALCULADOS DOS COMPOSTOS DE INTERESSE PARA O SISTEMA NÃO-CATALÍTICO.....	62
FIGURA 9 – VALORES DE CONVERSÃO DE F SEM CATALISADOR EM TODAS AS TEMPERATURAS.	64
FIGURA 10 – PERFIS DE CONCENTRAÇÃO EXPERIMENTAIS E CALCULADOS DOS COMPOSTOS DE INTERESSE PARA O SISTEMA CATALÍTICO.....	72
FIGURA 11 – COMPARAÇÃO CONCENTRAÇÕES DE F A 448 K.....	73
FIGURA 12 – COMPARAÇÃO CONCENTRAÇÕES DE F A 463 K.....	73
FIGURA 13 – COMPARAÇÃO CONCENTRAÇÕES DE F A 478 K.....	73
FIGURA 14 – COMPARAÇÃO CONCENTRAÇÕES DE F A 493 K.....	74
FIGURA 15 – COMPARAÇÃO CONCENTRAÇÕES DE M A 448 K.....	74
FIGURA 16 – COMPARAÇÃO CONCENTRAÇÕES DE M A 463 K.....	74
FIGURA 17 – COMPARAÇÃO CONCENTRAÇÕES DE M A 463 K.....	75
FIGURA 18 – COMPARAÇÃO CONCENTRAÇÕES DE M A 493 K.....	75
FIGURA 19 - CONVERSÃO DE F EXPERIMENTAL E CALCULADA PARA O SISTEMA CATALÍTICO.	76
FIGURA 20 – CONVERSÃO CATALÍTICA E NÃO-CATALÍTICA DE F.	77
FIGURA 21 – SELETIVIDADE DA REAÇÃO CATALISADA E NÃO-CATALISADA.	79

FIGURA 22 – REGENERAÇÃO DO CATALISADOR A 343 K E 120 MIN DE REAÇÃO.	81
FIGURA 23 – REGENERAÇÃO DO CATALISADOR A 343 K C E 240 MIN DE REAÇÃO.	81
FIGURA 24 – REGENERAÇÃO DO CATALISADOR A 373 K E 120 MIN DE REAÇÃO.	82
FIGURA 25 – REGENERAÇÃO DO CATALISADOR A 373 K E 240 MIN DE REAÇÃO.	82
FIGURA 26 - COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE REGENERAÇÃO.	83

LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 – PROPRIEDADES DO ÁCIDO MÁLICO.	18
QUADRO 2 – USOS E PROPRIEDADES DE INTERESSE DO ÁCIDO MÁLICO	19
QUADRO 3 – PROPRIEDADES DOS ÁCIDOS FUMÁRICO E MALEICO.	22
QUADRO 4 – RESUMO DA LITERATURA RELEVANTE REFERENTE À SÍNTESE QUÍMICA DE ÁCIDO MÁLICO.	24
QUADRO 5 – RESUMO DOS CASOS POSSÍVEIS PARA TAXA DE REAÇÃO DO SISTEMA CATALÍTICO.	51

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – VARIÁVEIS NECESSÁRIAS PARA ESTIMAR O VALOR DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO INTERNO E MÓDULO DE THIELE. ..	38
TABELA 2 – INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO NA CONVERSÃO DE F.....	53
TABELA 3 – INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE CATALISADOR NA CONVERSÃO DE F.....	55
TABELA 4 – DADOS DE ABERTURA DAS PENEIRAS UTILIZADAS E CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA.	56
TABELA 5 – INFLUÊNCIA DO TAMANHO DA PARTÍCULA DE CATALISADOR NA CONVERSÃO DE F.	57
TABELA 6 – PARÂMETROS AJUSTADOS PARA A CURVA DE 478 K COM CATALISADOR.	58
TABELA 7 – VALORES DE TAXA DE REAÇÃO PARA OS EXPERIMENTOS COM DIFERENTES TAMANHOS DE PARTÍCULA DE CATALISADOR. ...	58
TABELA 8 – RESULTADOS DOS FATORES DE EFETIVIDADE INTERNA.....	59
TABELA 9 - PERFIS DE CONCENTRAÇÃO E CONVERSÃO DE F DOS EXPERIMENTOS SEM CATALISADOR.	60
TABELA 10 – PARÂMETROS OBTIDOS PARA O SISTEMA NÃO-CATALÍTICO. ..	63
TABELA 11 – PARÂMETROS DO SISTEMA NÃO-CATALÍTICO OBTIDOS DA LITERATURA.	63
TABELA 12 – PARÂMETROS DO MODELO CATALÍTICO PARA TODOS OS CASOS AVALIADOS.	65
TABELA 13 – VALORES DE R^2 PARA AS CURVAS DE CONCENTRAÇÃO DE F EM TODAS AS TEMPERATURAS.....	68
TABELA 14 – PERFIS DE CONCENTRAÇÃO E CONVERSÃO DE F DOS EXPERIMENTOS COM O CATALISADOR <i>MONTMORILONITA K10</i>	69
TABELA 15 - COMPARAÇÃO CONVERSÕES DE F COM <i>K10</i> E HCl.	78
TABELA 16 – RESULTADOS REGENERAÇÃO <i>MONTMORILONITA K10</i> A 70 °C.	80
TABELA 17 – RESULTADOS REGENERAÇÃO <i>MONTMORILONITA K10</i> A 100 °C.	80

LISTA DE ABREVIATURAS

CAGR	- Taxa de crescimento anual
FCC	- Food Chemicals Codex
GRAS	- Generally recognized as safe
<i>K10</i>	- Catalisador <i>montmorilonita K10</i>
UPLC	- Ultra performance liquid chromatography

LISTA DE SÍMBOLOS

F	– ácido fumárico
M	– ácido málico
Mx	– ácido maleico
W	– água
a	– coeficiente angular
b	– coeficiente linear
C_i	– concentração do composto i (mol L^{-1})
C_i^0	– concentração inicial do composto i (mol L^{-1})
$C_{i,\text{eq}}$	– concentração do composto i no equilíbrio (mol L^{-1})
C_{is}	– concentração do composto i adsorvido nos sítios ativos (mol L^{-1})
C_T	– concentração de sítios totais (mol L^{-1})
C_v	– concentração de sítios livres/vazios (mol L^{-1})
C_{WP}	– parâmetro de Weisz-Prater
D_e	– coeficiente de difusividade ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$)
E_a	– energia de ativação (J mol^{-1})
ΔH^0	– calor de reação na temperatura de referência (J mol^{-1})
$k_{i,0}$	– fator pré-exponencial ou de frequência da reação i ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ou s^{-1})
k_i	– constante de velocidade de reação de i ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ou s^{-1})
$k_{ad,i}$	– constante de velocidade de adsorção de i ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ou s^{-1})
$k_{d,i}$	– constante de velocidade de dessorção de i ($\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ ou s^{-1})
K_i	– constante de equilíbrio termodinâmico da reação i = 1, 2
K_j	– constante de equilíbrio termodinâmico de adsorção de j = F, M, Mx (L mol^{-1})
r_i	– velocidade de produção/consumo de i ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)
r_{r1}	– velocidade da reação i ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)
$r_{ad,i}$	– velocidade de adsorção de i ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)
$r_{d,i}$	– velocidade de dessorção de i ($\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$)
R	– raio (m)
S	– sítio ativo livre
T_{ref}	– temperatura de referência (298 K)
η	– fator de efetividade interna
Φ	– módulo de Thiele
ρ_B	– densidade bulk (massa de catalisador/volume solução reacional) (kg m^{-3})

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
1.1 JUSTIFICATIVA	16
1.2 OBJETIVOS	17
2 REVISÃO DA LITERATURA	18
2.1 ÁCIDO MÁLICO	18
2.2 ROTAS DE PRODUÇÃO	21
2.3 ÁCIDOS FUMÁRICO E MALEICO	21
2.3.1 Ácido maleico	22
2.3.2 Ácido fumárico	23
2.4 SÍNTESE QUÍMICA DE ÁCIDO MÁLICO	24
2.5 CINÉTICA DA REAÇÃO	28
2.5.1 Constante de velocidade	28
2.5.2 Reações reversíveis e constante de equilíbrio	29
2.6 CATÁLISE HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA	31
2.7 CINÉTICA DA CATÁLISE HETEROGÊNEA	33
2.7.1 Cinética de superfície	33
2.7.2 Resistência à difusão nos poros do catalisador	36
2.8 CATALISADOR <i>MONTMORILONITA K10</i>	39
3 MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.1 QUÍMICOS E REAGENTES	41
3.2 SÍNTESE DE ÁCIDO MÁLICO	41
3.3 EXPERIMENTOS PRELIMINARES	42
3.4 CURVAS CINÉTICAS	42
3.5 REGENERAÇÃO DO CATALISADOR	43
3.6 QUANTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS DE INTERESSE	43
3.7 MODELO CINÉTICO	44
3.7.1 Sistema não-catalítico	44
3.7.2 Sistema catalítico	48
3.7.2.1 Efeito da difusão interna	48
3.7.2.2 Cinética de superfície	49
3.7.3 AJUSTE DOS PARÂMETROS	52
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	53

4.1 EXPERIMENTOS PRELIMINARES	53
4.1.1 Influência da velocidade de agitação	53
4.1.2 Influência da quantidade de catalisador	54
4.1.3 Influência da difusão interna na partícula de catalisador	56
4.1.3.1 Dados experimentais de conversão	56
4.1.3.2 Cálculo do fator de efetividade interna	57
4.2 SISTEMA NÃO-CATALÍTICO	59
4.3 SISTEMA CATALÍTICO	65
4.4 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO CATALISADOR NO SISTEMA	76
4.5 REGENERAÇÃO DA <i>MONTMORILONITA K10</i>	79
5 CONCLUSÕES.....	84
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
APÊNDICE 1 – DEDUÇÃO DAS EXPRESSÕES DE TAXA DO SISTEMA CATALÍTICO	90

1 INTRODUÇÃO

O ácido málico ($C_4H_6O_5$), também conhecido como ácido hidroxibutanodióico ou hidroxisuccínico, é um ácido dicarboxílico que se manifesta na forma de dois isômeros ópticos, *d* e *l*. Participante do ciclo metabólico das células (ciclo de Krebs), está presente em tecidos animais e vegetais na forma de ácido *l*-málico, sendo sua maior fonte natural a maçã.

Suas aplicações são diversas, podendo ser utilizado na indústria farmacêutica, de cosméticos, de tintas e tecidos ou ainda como insumo para produção de polímeros biodegradáveis. É classificado como “*generally recognized as safe*” (GRAS) e como produto de grau alimentício de acordo com as especificações do “*Food Chemicals Codex*” (FCC) (GOLDBERG; ROKEM; PINES, 2007) podendo ser empregado na produção de alimentos e bebidas, o que representa seu maior mercado. É amplamente utilizado como acidulante, possuindo propriedades similares aos ácidos cítrico e tartárico, mas com um sabor menos marcante e mais persistente. Nas bebidas de baixo teor calórico, possui a vantagem de mascarar o sabor de adoçantes sintéticos empregando-se apenas uma pequena quantidade de ácido (Ullman’s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2011).

A demanda global de ácido málico atingiu cerca de 70000 ton/ano em 2015 e tem previsão de crescimento para 102000 ton/ano em 2024 ao se considerar uma taxa de crescimento anual (CAGR) de 4,2% (GRAND VIEW RESEARCH, 2016). Uma contribuição para essa tendência é o fato do ácido málico ser uma alternativa ao anidrido maleico, *commodity* química derivada do petróleo. Além disso, é previsto o aumento da demanda da indústria de alimentos e o crescimento do mercado de bebidas de baixo teor calórico. Antecipa-se que a região que mais cresça nesse cenário seja a Ásia-Pacífico e o setor de confeitaria e alimentos em geral (GRAND VIEW RESEARCH, 2018).

A obtenção de ácido málico em larga escala ocorre através de duas rotas: enzimática (bioquímica) e química. A primeira é catalisada pela enzima fumarase, ocorre a temperatura e pressão ambientes e é enantiosseletiva, dando origem ao isômero ácido *l*-málico. Ele é utilizado apenas em aplicações específicas e não compete com a mistura racêmica produzida pela rota química (ORTIZ et al., 2017a), que pode ser empregada sem restrições na maioria das aplicações industriais, inclusive na indústria de alimentos (GOLDBERG; ROKEM; PINES, 2007).

A rota química consiste na hidratação do ácido fumárico a altas pressões e temperaturas e pode ser catalisada tanto por ácidos quanto por bases, sendo os ácidos sulfúrico e clorídrico os mais empregados, visto que a catálise básica apresenta velocidade de reação menor do que a ácida. Essa rota é a mais empregada industrialmente por apresentar maior rendimento que a bioquímica, além de não trazer a desvantagem do alto custo da enzima. Entretanto, nessa síntese ocorre uma reação secundária de isomerização do ácido fumárico gerando pequena quantidade de ácido maleico, subproduto tóxico que precisa ser posteriormente separado do ácido málico.

Estudos existentes na literatura sobre a síntese de ácido málico enfatizam a síntese bioquímica, existindo poucos trabalhos a respeito da rota química. Esses são relativamente antigos, destacando-se as contribuições de Rozelle e Alberty (1957), Bender e Connors (1962) e Bada e Miller (1969), que estudaram a reação de hidratação do ácido fumárico em pH ácido e em diversas faixas de pH, e Erickson e Alberty (1959), que pesquisaram o efeito de um catalisador básico na reação. Recentemente, a linha de pesquisa da catálise ácida da reação de hidratação do ácido fumárico foi retomada ao se utilizar ácido clorídrico na síntese de ácido málico por duas vias: (1) reação não-isotérmica em um reator tradicional do tipo batelada (ORTIZ et al., 2017a) e (2) assistida por micro-ondas (ORTIZ et al., 2017b), sendo esses últimos os primeiros pesquisadores a considerar a reação secundária de isomerização do ácido fumárico na modelagem cinética do sistema.

1.1 JUSTIFICATIVA

Todos os estudos citados anteriormente dizem respeito à catálise homogênea ácida ou básica da reação de hidratação do ácido fumárico. Esse tipo de processo geralmente possui as vantagens de apresentar maior rendimento e menor tempo de reação. Porém, a separação e reutilização do catalisador após a reação é mais trabalhosa e onerosa, diferentemente das sínteses que empregam catalisadores heterogêneos, motivo de aproximadamente 80% das reações empregadas na indústria serem heterogêneas (MISSEN; MIMS; SAVILLE, 1999). No que se refere à modelagem cinética, a diferença entre as duas está na forma de obtenção da taxa de reação, visto que na catálise heterogênea, além dos termos cinéticos, devem ser considerados os termos de transferência de massa.

Levando em conta todas as vantagens da catálise heterogênea e a ausência de estudos publicados na literatura com sua aplicação para a síntese de ácido málico, este trabalho pretende preencher essa lacuna avaliando a atividade de um catalisador sólido (*montmorilonita K10*) no sistema reacional em questão. A *montmorilonita K10* é um material argiloso ativado por tratamento ácido, amplamente utilizado como catalisador em reações orgânicas (DUTTA, 2011). Dentre suas vantagens destacam-se a ampla disponibilidade, o baixo custo e suas propriedades adsorventes e catalíticas, dada sua acidez e alta área superficial (ZATTA; RAMOS; WYPYCH, 2013).

1.2 OBJETIVOS

Dentro desse contexto, o objetivo principal deste trabalho foi avaliar a eficácia do catalisador sólido ácido *montmorilonita K10* para a produção de ácido málico a partir da hidratação do ácido fumárico como alternativa ao método clássico (catálise ácida homogênea). Os objetivos específicos consistem em (1) construir os perfis de concentração experimentais dos três compostos envolvidos na síntese (ácido málico, maleico e fumárico); (2) desenvolver um modelo cinético do sistema catalítico e não-catalítico contemplando as reações de hidratação e isomerização do ácido fumárico; (3) ajustar os parâmetros cinéticos e de equilíbrio correspondentes e (4) comparar a conversão de ácido fumárico e seletividade da reação para formação de ácido málico dos sistemas catalítico e não-catalítico.

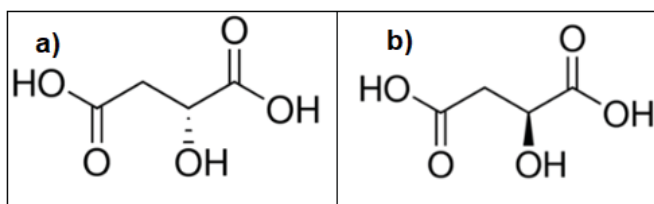
2 REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção serão abordados os tópicos teóricos importantes para o trabalho, como as características dos compostos envolvidos, suas aplicações, o estado da arte atual da síntese química de ácido málico e conceitos referentes à cinética da reação.

2.1 ÁCIDO MÁLICO

O ácido málico, também chamado de ácido hidroxibutanodioico ou hidroxisuccínico, é um ácido dicarboxílico de fórmula molecular $C_4H_6O_5$ que se apresenta como cristais brancos (PERRY; GREEN; MALONEY, 1999). Sua fórmula estrutural pode ser observada na FIGURA 1.

FIGURA 1 – FÓRMULA ESTRUTURAL DO ÁCIDO *d*-MÁLICO (a) E *l*-MÁLICO (b).



FONTE: adaptado de Sigma-Aldrich (2018a) e Sigma-Aldrich (2018b).

Ele é encontrado na forma de dois isômeros, representados por *d*-ácido málico e *l*-ácido málico, que apresentam maior solubilidade em água quando separados em comparação com sua mistura racêmica. Outras informações sobre as características físico-químicas relevantes desse composto podem ser encontradas no QUADRO 1.

QUADRO 1 – PROPRIEDADES DO ÁCIDO MÁLICO.

	Ac. <i>dl</i> -málico	Ac. <i>d</i> - ou <i>l</i> -málico
MM (g/mol)	134,09	134,09
Densidade a 20°C (kg/m ³)	1601	1595
Ponto fusão (°C)	128	99
Ponto ebulição (°C)	150-d	140-d
Solubilidade (g/100g _{H2O})	144 (26°C)	m.s.

FONTE: adaptado de Perry, Green e Maloney (1999).

Legenda: -d – decomposição do material; m.s. - muito solúvel.

O ácido málico é um intermediário no ciclo metabólico das células – ciclo de Krebs – estando presente naturalmente em frutas e vegetais na forma de *L*-ácido málico. Sua principal fonte natural é a maçã (WANG; GONG; TSAO, 1996), o que inclusive deu origem ao seu nome – originário de *malum*, maçã em latim (Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2011).

Suas aplicações são diversas, podendo ser utilizado no tratamento de hiperamonemia¹ e disfunções hepáticas (GONG et al., 1996), na formulação de cremes faciais, medicamentos com sabor frutado, pastas de dente, enxaguantes bucais (BARTEK, 2018), na indústria de tintas e tecidos ou ainda como insumo para produção de polímeros biodegradáveis (GOLDBERG; ROKEM; PINES, 2007). Entretanto, seu maior mercado encontra-se na indústria de bebidas e alimentos, na qual é amplamente empregado como acidulante devido à sua classificação como “*generally recognized as safe*” (GRAS) e como produto de grau alimentício de acordo com as especificações do “*Food Chemicals Codex*” (FCC) (GOLDBERG; ROKEM; PINES, 2007). Suas propriedades se assemelham às dos ácidos cítrico e tartárico, mas possui uma acidez mais suave e persistente, além de menor higroscopicidade e ponto de fusão, facilitando sua incorporação em doces duros (BARTEK, 2018). Nas bebidas de baixo teor calórico, possui a vantagem de mascarar o sabor de adoçantes sintéticos empregando-se apenas uma pequena quantidade de ácido (Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2011). No QUADRO 2 são encontrados alguns dos principais usos do ácido málico nesse setor.

QUADRO 2 – USOS E PROPRIEDADES DE INTERESSE DO ÁCIDO MÁLICO

Uso do ácido málico	Propriedades de interesse
Bebidas não alcoólicas	Realça o sabor de frutas; melhora a estabilidade do pH; mascara sabores indesejáveis (adoçantes sintéticos, sais).
Vinhos	Previne precipitação de sais de ferro por possuir propriedades quelantes, evitando turbidez.

¹ Transtorno metabólico caracterizado pelo excesso de amônia na corrente sanguínea. É uma condição que representa grande perigo ao seu portador, podendo levar à encefalopatia e morte (MELDAU, 2018).

Uso do ácido málico	Propriedades de interesse
Doces	Seu baixo ponto de fusão e alta solubilidade facilita sua incorporação nos doces. Combinado com sacarina aumenta a salivação, propriedade desejável em gomas de mascar. Realça o sabor de fruta de sorvetes e sorbês e ajuda a controlar o pH de produtos gelatinosos, controlando a textura do gel.
Produtos de confeitaria	Confere um sabor mais natural e balanceado para produtos com recheios de frutas, como barras de cereal, tortas e bolos.

FONTE: a autora com informações de Bartek (2018) e Polynt (2006).

Exemplos de produtores industriais de ácido málico são Bartek Ingredientes (Canadá), Miles Chemical Inc. (EUA), Thirumalai Chemicals Ltd. (Índia), Alberta Gas Chemicals Inc. (EUA), Fuso Chemical Co. (Japão), Polynt (Itália) e Foodchem International Corporation (China), com a demanda global anual atingindo cerca de 70000 toneladas em 2015 (GRAND VIEW RESEARCH, 2016). O crescimento da indústria de alimentos e bebidas, o aumento da tendência de se consumir produtos de baixa caloria (GRAND VIEW RESEARCH, 2016) e a possibilidade do ácido málico substituir a *commodity* derivada do petróleo anidrido maleico (SAUER et al., 2008) faz com que um aumento do consumo de ácido málico seja esperado. É previsto que a demanda global tenha uma taxa de crescimento anual (CAGR) de 4,2%, alcançando o tamanho total de mercado de 102000 toneladas e o valor de 244 milhões em 2024. Antecipa-se que a região que mais cresça seja a região Ásia-Pacífico, com um CAGR estimado de 5,2% nos próximos oito anos (GRAND VIEW RESEARCH, 2016).

Atualmente, a maior parte do ácido málico produzido é empregada no setor de bebidas, englobando a produção de bebidas carbonatadas e não carbonatadas, alcoólicas (cidras) e não alcoólicas. Para os próximos anos há uma tendência de aumento de demanda pelo setor de confeitaria e alimentos, que espera-se ser responsável por mais de 41% da demanda total de ácido málico em 2024 (GRAND VIEW RESEARCH, 2018).

2.2 ROTAS DE PRODUÇÃO

Existem duas rotas consagradas para a produção de ácido málico em larga escala: enzimática (bioquímica) e química. A primeira é catalisada pela enzima fumarase, ocorre a temperatura e pressão ambientes e é enantiosseletiva, dando origem ao isômero ácido *L*-málico. Microorganismos que contenham fumarase em sua composição celular são utilizados, sendo *Brevibacterium ammoniagenes* e *Brevibacterium flavum* os dois mais empregados na síntese devido à sua alta atividade de fumarase (GONG et al., 1996, LEE, 2015). Esse isômero é utilizado apenas em aplicações específicas e não compete com a mistura racêmica produzida pela rota química (LEE, 2015), que pode ser empregada sem restrições na maioria das aplicações industriais, inclusive na indústria de alimentos (GOLDBERG; ROKEM; PINES, 2007; ORTIZ et al., 2017a).

A rota química consiste na hidratação do ácido fumárico (R1) a altas pressões e temperaturas (BADA; MILLER, 1969) e pode ser catalisada tanto por ácidos quanto por bases (BENDER; CONNORS, 1962), sendo os ácidos sulfúrico e clorídrico os mais usuais (RAMSEY; SCHULTZ, 1993; ORTIZ et al., 2017b). Essa rota é a mais empregada na indústria por apresentar menor custo em comparação com a bioquímica devido ao alto custo da enzima, sendo responsável por cerca de 85% da produção global de ácido málico (ZHENG, 2006; TREMILIOSI, 2009; LEE, 2015). Entretanto, nessa síntese ocorre uma reação secundária de isomerização do ácido fumárico gerando pequena quantidade de ácido maleico (R2), subproduto tóxico que precisa ser posteriormente separado do ácido málico (ULLMAN, 2011).

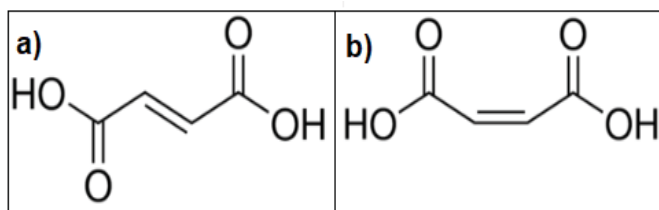


2.3 ÁCIDOS FUMÁRICO E MALEICO

Os ácidos fumárico e maleico são isômeros, ou seja, possuem a mesma fórmula molecular (C₄H₄O₄) e massa molar, sendo o primeiro relativo à forma *trans*

(ácido *trans*-butenodioico) e o segundo à forma *cis* (ácido *cis*-butenodioico) da molécula (FIGURA 2).

FIGURA 2 – ESTRUTURA DOS ÁCIDOS FUMÁRICO (a) E MALEICO (b).



FONTE: adaptado de Sigma-Aldrich (2018c) e Sigma-Aldrich (2018d).

Os dois ácidos apresentam-se como sólidos brancos em condições ambientes mas diferem em algumas propriedades. Pode-se destacar a diferença de solubilidade, sendo o ácido maleico muito mais solúvel do que o fumárico, o que dificulta sua separação da solução reacional final. As principais características físico-químicas dos dois compostos estão sumarizadas no QUADRO 3.

QUADRO 3 – PROPRIEDADES DOS ÁCIDOS FUMÁRICO E MALEICO.

	Ác. fumárico (<i>trans</i>)	Ác. maleico (<i>cis</i>)
MM (g/mol)	116,07	116,07
Densidade a 20°C (kg/m³)	1635	1609
Ponto fusão (°C)	286	130,5
Ponto ebulição (°C)	290	135-d
Solubilidade (g/100g_{H2O})	0,7 (17°C)	79 (25°C)

FONTE: adaptado de Perry, Green, Maloney (1999).

Legenda: -d – decomposição do material.

2.3.1 Ácido maleico

O ácido maleico não é encontrado espontaneamente na natureza, sendo sintetizado industrialmente pela primeira vez em 1919 por Barret Co. (EUA) através da oxidação catalítica em fase gás do benzeno (ULLMAN, 2011; NAKAJIMA-KAMBE et al., 1997). De acordo com Ullman (2011), ele é extremamente reativo devido aos seus dois grupos carboxílicos e à presença de uma ligação dupla. Com o aquecimento

acima de 100°C água é liberada formando anidrido maleico e em maiores temperaturas ocorre descarboxilação com formação de ácido acrílico, além de reações como esterificação e amidação, usuais para ácidos carboxílicos. Com relação à ligação dupla, exemplos de reações que ocorrem são adição de água a altas temperaturas e pressões para formação de ácido málico, adição de halogênios para formação de compostos como ácido diclorosuccínico e hidrogenação catalítica para formação de ácido succínico. A isomerização para ácido fumárico ocorre lentamente em temperaturas abaixo de 100°C e é acelerada na presença de um catalisador.

Quanto a suas aplicações, ele é utilizado para produção de poliésteres, copolímeros e lubrificantes, além de ser matéria-prima para a síntese dos ácidos málicos e succínicos (NAKAJIMA-KAMBE et al., 1997). É tóxico, ocasionando ação irritante e corrosiva na pele, mucosas e olhos. Exposição durante longos períodos de tempo podem ocasionar irritação nos pulmões, bronquite e danos renais (POHANISH, 2012).

2.3.2 Ácido fumárico

O ácido fumárico, ao contrário de seu isômero, ocorre amplamente na natureza. Foi descoberto em 1832 por Winkler, que isolou o composto a partir da planta *Fumaria officinalis*, o que deu origem ao seu nome. Ele é o mais barato dentre os demais ácidos orgânicos utilizados na indústria de alimentos, mas devido à sua baixa solubilidade em água sua aplicação é majoritariamente em misturas secas (LEE, 2015).

Suas características químicas se assemelham às do ácido maleico, mas as reações ocorrem mais lentamente devido à sua baixa solubilidade em água (ULLMAN, 2011). É produzido a partir da isomerização térmica ou catalítica de ácido maleico, sendo os catalisadores mais utilizados ácidos minerais (e.g. ácido clorídrico), compostos sulfúricos (e.g. tioureia) e compostos bromados combinados com peróxidos (GAO et al., 2018).

O ácido fumárico é amplamente utilizado em misturas secas de bebidas, pois sua alta higroscopicidade contribui para o aumento da vida de prateleira dos demais ingredientes (LEE, 2015). Pode ser empregado na produção de poliésteres e copolímeros da mesma forma que o ácido maleico, sendo muitas vezes preferível devido à sua não-toxicidade (ULLMAN, 2011).

2.4 SÍNTESE QUÍMICA DE ÁCIDO MÁLICO

Apesar de estudos referentes à reação enzimática de hidratação do ácido fumárico com fumarase serem bastante encontrados na literatura, a síntese química foi pouco estudada, sendo pesquisada pela primeira vez em 1957 (ROZELLE; ALBERTY, 1957). Nos anos seguintes o tema foi investigado quanto ao uso de ácidos e bases como catalisadores e quanto à reação em condições de neutralidade (ERICKSON; ALBERTY, 1959; BENDER; CONNORS, 1962; BADA; MILLER, 1969). Mais recentemente houve a publicação de uma patente contemplando a utilização de um catalisador sólido para o sistema, mas sem trazer informações sobre a cinética das reações (ZHENG, 2006). Finalmente, houve a publicação de artigos científicos com a modelagem cinética completa para a reação catalisada por ácido clorídrico em um reator de aquecimento convencional (ORTIZ et al., 2017a), aquecimento por micro-ondas (ORTIZ et al., 2017b) e levando em conta a conversão não-catalítica do ácido fumárico (MATTAR KNESEBECK et al., 2018). Um resumo da literatura relevante para o tema pode ser encontrado no QUADRO 4 e na sequência cada um dos trabalhos citados serão discutidos em mais detalhes.

QUADRO 4 – RESUMO DA LITERATURA RELEVANTE REFERENTE À SÍNTESE QUÍMICA DE ÁCIDO MÁLICO.

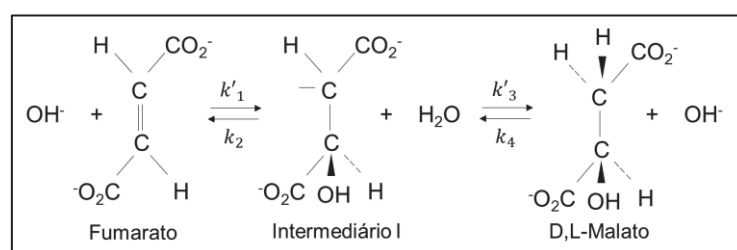
Autor	Destaques
Rozelle e Alberty (1957)	<ul style="list-style-type: none"> • Cinética da catálise ácida.
Erickson e Alberty (1959)	<ul style="list-style-type: none"> • Cinética da catálise básica (mais lenta que a ácida); • Mecanismo catálise básica.
Bender e Connors (1962)	<ul style="list-style-type: none"> • pH 0 a 6; • Comparação com a reação enzimática; • Velocidade muito baixa. • Dependência com o pH; • Mecanismo proposto: intermediário <i>β-malolactonic acid</i>.
Bada e Miller (1969)	<ul style="list-style-type: none"> • pH 0 a 6; • Contestaram resultados de Bender e Connors (1962).
Zheng (2006)	<ul style="list-style-type: none"> • Patente • Aquecimento por micro-ondas; • Catalisador sólido (carvão ativado com alumina); • Sem informações sobre modelo cinético.

Autor	Destaques
Ortiz et al. (2017a)	<ul style="list-style-type: none"> Dados de solubilidade de ácido fumárico; Catálise ácida (HCl); Modelo cinético levando em conta a reação secundária.
Ortiz et al. (2017b)	<ul style="list-style-type: none"> Aquecimento por micro-ondas; Modelo cinético: leva em conta reação secundária e concentração de catalisador HCl.
Mattar Knesebeck (2018)	<ul style="list-style-type: none"> Dados conversão não-catalítica de ácido fumárico; Complementação do modelo de Ortiz et al. (2017a); Validação do modelo.

FONTE: a autora (2019).

Rozelle e Alberty (1957) estudaram a cinética da hidratação do ácido fumárico catalisada por ácido clorídrico na faixa de temperatura de 398 K a 473 K e encontraram os parâmetros cinéticos da reação reversível de primeira ordem. Já a catálise básica foi avaliada por Erickson e Alberty (1959), que ajustaram o modelo cinético utilizando hidróxido de sódio como catalisador na faixa de temperatura de 363 K a 448 K. Esses autores foram os primeiros a propor um mecanismo para a reação (FIGURA 3) com a formação de um composto intermediário e verificaram que as constantes de velocidade da reação são proporcionais à concentração de base (ou seja, íons OH^-) utilizada. Observou-se que a velocidade de reação da catálise básica é significativamente menor do que da catálise ácida, o que é indicado pelos valores de constantes de velocidade encontrados possuírem valores significativamente mais baixos do que os encontrados por Rozelle e Alberty (1957). Para a reação catalisada por hidróxido de sódio (0,217 mol/L) a 125°C , a constante de velocidade de hidratação é $1,90 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$; para a catalisada por ácido clorídrico (0,970 mol/L) na mesma temperatura a constante de velocidade é $9,5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$.

FIGURA 3 – MECANISMO DE REAÇÃO PROPOSTO DA HIDRATAÇÃO DE ÁCIDO FUMÁRICO CATALISADA POR BASES.



FONTE: adaptado de Erickson e Alberty (1959).

Estudos continuaram a ser feitos para determinação e aperfeiçoamento da cinética de hidratação/desidratação do ácido fumárico. Bender e Connors (1962) determinaram o modelo cinético a 448 K na faixa de pH de 0 a 6 para tentar simular condições de neutralidade e fazer um paralelo com a reação enzimática. A velocidade da reação se mostrou muito baixa, não permitindo que essa comparação pudesse ser feita quantitativamente. Porém, os resultados indicaram a dependência da cinética da reação com o pH, o que é observado também na síntese enzimática, endossando a hipótese de um grupo ácido e outro básico serem responsáveis pela ocorrência da reação. O mecanismo proposto para explicar o sistema foi o de formação de um intermediário " *β -malolactonic acid*" por isomerização, que é em seguida hidrolisado formando o ácido málico.

Entretanto, Bada e Miller (1968), ao estudar a desaminação do ácido aspártico (dando origem a amônia e ácido fumárico) encontraram uma discrepância entre os valores de pK_1 do ácido fumárico calculados por eles e por Bender e Connors (1962). Isso fez com que fosse contestado o modelo cinético e mecanismo anteriormente proposto de formação do intermediário " *β -malolactonic acid*". Então, Bada e Miller (1969) fizeram um estudo da cinética da hidratação/desidratação do ácido fumárico na faixa de pH de 0 a 6 e temperatura de 391 K a 408 K, a fim de comparar com os resultados anteriormente reportados. Os valores das constantes cinéticas encontradas foram compatíveis com os resultados de Rozelle e Alberty (1957), mas inconsistentes com o mecanismo proposto por Bender e Connors (1962). Por fim, os autores concluem que, apesar da teoria do intermediário " *β -malolactonic acid*" não poder ser completamente descartada, seria interessante assumir que o real mecanismo de hidratação do ácido fumárico seja análogo ao de sua aminação.

Após um hiato de mais de quatro décadas sem avanços significativos no tema, Zheng (2006) publicou uma patente para síntese de ácido málico. Ele utilizou o método de reação assistida por micro-ondas para testar um catalisador de carvão ativado com alumina e fez experimentos na faixa de 443 K a 473 K e em pressões de aproximadamente 9 a 15 bar. Contudo, por se tratar de uma técnica reacional diferente da tradicional, a comparação entre os dois métodos é difícil. O uso de micro-ondas tem a vantagem de acelerar a reação, mas possui a desvantagem de encarecer o processo em geral. Outro ponto importante a ser ressaltado é que, por se tratar de uma patente, não foi desenvolvido um modelo cinético para o sistema reacional, havendo disponível apenas a descrição e condições do processo.

O tema foi retomado novamente em 2017 por Ortiz et al. (2017a). Os autores coletaram dados experimentais de solubilidade do ácido fumárico em água, que não existiam na literatura até então, e desenvolveram um modelo cinético não só para a reação de hidratação, mas também para a reação de isomerização do ácido fumárico. Essa foi a primeira vez que a reação secundária foi levada em conta, visto que o subproduto ácido maleico é formado em quantidades muito pequenas (uma ordem de grandeza menor comparado ao ácido málico) e tinha sido até então desconsiderado nas modelagens cinéticas. A reação foi catalisada por ácido clorídrico e reproduzida em diversas condições de temperatura, gerando um modelo cinético bastante preciso e completo, além de informações de solubilidade de ácido fumárico em uma ampla faixa de temperatura. Neste mesmo ano Ortiz et al. (2017b) publicaram outro estudo, no qual avaliam a influência de diferentes concentrações de HCl na cinética da reação e do aquecimento por micro-ondas do reator utilizado. Eles obtêm um modelo que leva em conta a influência da concentração de catalisador e que é capaz de descrever de forma confiável os pontos experimentais encontrados. Com 4,7% (em massa) de HCl são alcançadas as conversões de aproximadamente 74% e 67% para as condições de 463 K – 120 min e 478 K – 90 min, respectivamente. Concluem também que, ao contrário do que era esperado, o aquecimento por micro-ondas não fez diferença significativa nos valores de conversão do ácido fumárico em ácido málico. Uma hipótese possível para explicar esse resultado é o fato do catalisador estar na mesma fase que os reagentes, visto que no trabalho de Zheng (2006), que utilizou um catalisador sólido, a reação foi bastante influenciada pelo aquecimento não convencional.

O trabalho mais recente referente ao tema da síntese química de ácido málico foi publicado por Mattar Knesebeck et al. (2018). Nesse artigo, os autores coletaram dados experimentais de conversão térmica do ácido fumárico, ou seja, referentes ao sistema não-catalítico. Essas informações foram utilizadas para complementar o modelo cinético proposto por Ortiz et al. (2017a), pois este não contemplava a faixa de trabalho onde a concentração de catalisador (ácido clorídrico) é nula. Conjuntos independentes de dados de reação em uma ampla faixa de temperatura (448 K a 623 K) e em três tipos de reatores distintos (aquecimento elétrico, por forno e por micro-ondas) foram utilizados para construir o modelo e para validá-lo. Como resultado foi obtido um modelo cinético capaz de descrever satisfatoriamente o sistema reacional para qualquer concentração de ácido clorídrico, inclusive quando

esta for zero. Adicionalmente, os dados de conversão não-catalítica podem ser utilizados futuramente em estudos com outros tipos de catalisadores, tanto homogêneos como heterogêneos.

De forma geral, pode-se dizer que a principal limitação dos trabalhos disponíveis é que eles investigaram o uso de ácidos e bases como catalisadores, mas apenas em reações homogêneas. Não há artigos publicados com um catalisador sólido para esse sistema reacional, apenas uma patente (ZHENG, 2006) que não traz informações sobre a cinética do sistema. Pesquisas sobre o uso de um catalisador sólido ácido em reatores tradicionais não estão disponíveis na literatura até o momento, o que evidencia a relevância deste trabalho no contexto atual. Portanto, o presente trabalho se propõe a continuar o tema de estudo de Ortiz et al. (2017a; 2017b) e Mattar Knesebeck (2018), avaliando a catálise ácida para a síntese de ácido málico, mas com um catalisador sólido. Dessa forma, a modelagem cinética do sistema irá apresentar diferenças significativas em comparação às anteriormente encontradas na literatura.

2.5 CINÉTICA DA REAÇÃO

A reação de hidratação do ácido fumárico para formação de ácido málico é reversível e segue uma lei de velocidade de reação de primeira ordem. Nas seções a seguir será feita uma revisão dos conceitos cinéticos teóricos pertinentes a este trabalho. A modelagem cinética e equacionamento para o sistema específico de hidratação do ácido fumárico será feita na Seção 3.7.

2.5.1 Constante de velocidade

A unidade da constante de velocidade (k) varia com relação à ordem de reação e pode ser obtida por meio da equação 1.

$$k = \frac{\text{Concentração}^{(1-n)}}{\text{tempo}} \quad (1)$$

Ou seja, para uma equação de ordem zero a unidade de k é $[\text{mol}/(\text{m}^3.\text{s})]$; primeira ordem é $[\text{s}^{-1}]$ e assim por diante.

Segundo Fogler (2009), a constante de velocidade, apesar de ser independente das concentrações das espécies envolvidas na reação, não é exatamente uma constante. Ela é usualmente fortemente dependente da temperatura e pode depender também do catalisador e pressão total (para sistemas em fase gasosa) e da força iônica e solvente escolhido (para sistemas em fase líquida). Porém, como o efeito desses últimos fatores é pequeno frente à influência da temperatura, geralmente convencionou-se que k depende apenas dela. A forma mais comum de descrever essa dependência é através da Equação de Arrhenius (equação 2(2)).

$$k_i = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

Nessa equação, k_0 representa o fator pré-exponencial (ou fator de frequência) e E_a a energia de ativação, ambos parâmetros ajustáveis quando se têm dados experimentais da reação.

2.5.2 Reações reversíveis e constante de equilíbrio

Todas as reações químicas são reversíveis, ou seja, podem ocorrer em ambas as direções dependendo das concentrações de reagentes e produtos em relação às concentrações de equilíbrio. Entretanto, para fins práticos consideram-se reações irreversíveis aquelas em que o ponto de equilíbrio está tão deslocado no sentido de formação de produtos que a velocidade da reação inversa pode ser desconsiderada (FOGLER, 2009).

Para reações reversíveis, as leis de velocidade de reação devem ser escritas levando em conta a relação termodinâmica que relaciona as concentrações das espécies no equilíbrio, onde a velocidade de reação é nula para todas as substâncias envolvidas. Para uma reação genérica da forma da reação R3, as concentrações no equilíbrio estão relacionadas com a constante de equilíbrio termodinâmico (K) através da equação 3.



$$K \left[\frac{mol}{m^3} \right]^{(d+c-b-a)} = \frac{C_{C,eq}^c C_{D,eq}^d}{C_{A,eq}^a C_{B,eq}^b} \quad (3)$$

Para encontrar a velocidade de formação do composto A, por exemplo, deve-se levar em conta tanto a reação direta quanto a inversa. Para o caso genérico apresentado, a dedução da expressão da velocidade de reação com relação a A é:

$$r_A = r_{A,direta} + r_{A,inversa} \quad (4)$$

$$r_{A,direta} = -k_A C_A^a C_B^b \quad (5)$$

$$r_{A,inversa} = +k_{-A} C_C^c C_D^d \quad (6)$$

Como A é produto na reação inversa, sua constante de velocidade tem sinal positivo na equação 6. Substituindo as equações 5 e 6 na equação 4 e multiplicando a expressão por -1, obtemos a lei de velocidade de consumo de A.

$$-r_A = k_A C_A^a C_B^b - k_{-A} C_C^c C_D^d = k_A \left(C_A^a C_B^b - \frac{k_{-A}}{k_A} C_C^c C_D^d \right) \quad (7)$$

Se escrevermos a constante de equilíbrio K em função da razão entre as constantes de velocidade específicas direta e inversa a partir da equação 8, teremos a expressão 9 para a lei de velocidade de consumo de A.

$$K = \frac{k_A}{k_{-A}} \quad (8)$$

$$-r_A = k_A \left(C_A^a C_B^b - \frac{C_C^c C_D^d}{K} \right) \quad (9)$$

Quando não há variação do calor específico, ou seja, quando $C_p = 0$, a constante de equilíbrio pode ser calculada pela Equação de Van't Hoff integrada e simplificada (equação (10)), quando é conhecida a constante de equilíbrio e o calor de reação em uma determinada temperatura de referência (FOGLER, 2006).

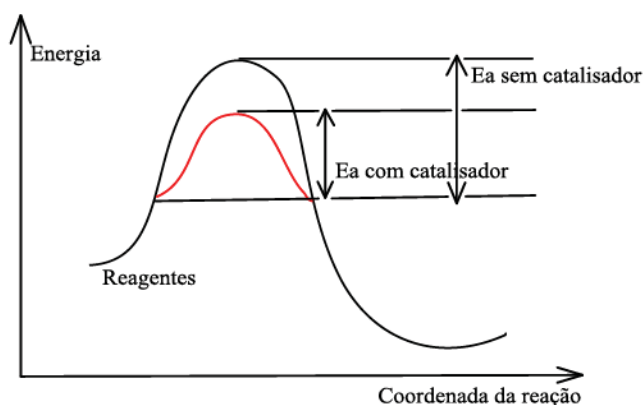
$$K = K(T_{ref}) \exp \left[\frac{\Delta H_r^0}{R} \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (10)$$

A constante de equilíbrio cresce com o aumento da temperatura para reações endotérmicas e decresce para reações exotérmicas.

2.6 CATÁLISE HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA

Um catalisador é uma substância que tipicamente diminui a energia de ativação necessária para que uma reação química ocorra, criando um caminho alternativo e aumentando a taxa de reação (FIGURA 4). Entretanto, os catalisadores não alteram a constante de equilíbrio da reação, ou seja, não aumentam o rendimento máximo permitido pelo equilíbrio, que é regido apenas pela termodinâmica (LEVENSPIEL, 2011; MISSEN; MIMS; SAVILLE, 1999).

FIGURA 4 – ATUAÇÃO DO CATALISADOR NA ENERGIA DE ATIVAÇÃO DA REAÇÃO.



FONTE: adaptado de Dias Ferreira e Cunha (2012).

Segundo Levenspiel (2011), os catalisadores são divididos em dois tipos: biológicos e sintéticos. Os biológicos são chamados enzimas, estão presentes em qualquer organismo vivo e atuam em condições brandas de pressão e temperatura. Já os catalisadores sintéticos, compostos em sua maioria por sólidos, podem atuar em altas temperaturas e desenvolvem papéis importantes em diversos processos industriais.

Existem duas grandes classes dentro da catálise: homogênea e heterogênea. A catálise homogênea é caracterizada por apresentar geralmente maior rendimento de reação, devido a todos os reagentes e catalisadores estarem na mesma fase, fazendo com que todos os sítios catalíticos estejam disponíveis (COLE-HAMILTON, 2003). Porém, seu uso em escala industrial é limitado devido à dificuldade em separar o catalisador do meio reacional (DIAS; FERREIRA; CUNHA, 2012).

Na catálise heterogênea existem ao menos duas fases distintas presentes, uma na qual está o catalisador e outra os reagentes (DIAS; FERREIRA; CUNHA, 2012). Por isso, apresenta as vantagens de facilidade de separação do catalisador e a possibilidade de sua reutilização (TREMILIOSI, 2009). Porém, a expressão de taxa de reação é mais complexa de se obter, visto que termos de transferência de massa devem ser incorporados além dos termos cinéticos (LEVENSPIEL, 2011). Os catalisadores sólidos, apesar de não tomarem parte na reação como os reagentes, não mantêm sua atividade indefinidamente, estando sujeitos à desativação. Ela pode ser causada por diversos fenômenos, tais como os listados por Fogler (2009):

- a) Envelhecimento – mudanças graduais na estrutura do sólido;
- b) Envenenamento – deposição irreversível de alguma substância no sítio ativo;
- c) Incrustação (formação de coque) – depósito de materiais na superfície inteira.

Dependendo do tipo de desativação ocorrida, o catalisador pode ser recuperado e reutilizado novamente. Levando em conta essa possibilidade de reutilização, a maior flexibilidade e menor custo de separação dos catalisadores heterogêneos, estes são responsáveis por aproximadamente 80% das reações empregadas comercialmente nas indústrias químicas (MISSEN; MIMS; SAVILLE, 1999).

2.7 CINÉTICA DA CATÁLISE HETEROGÊNEA

Quando estamos lidando com catalisadores sólidos, a expressão da taxa pode depender de diversos fenômenos, sendo eles (LEVENSPIEL, 2011):

- a) Cinética de superfície, englobando tudo que acontece no interior, exterior e superfície da partícula (adsorção dos reagentes, dessorção dos produtos e reação na superfície do catalisador);
- b) Resistência à difusão nos poros do catalisador;
- c) Gradientes de temperatura no interior da partícula;
- d) Gradiente de temperatura no filme, ou seja, entre a superfície externa da partícula e a corrente de fluido circundante;
- e) Resistência à difusão no filme ou gradientes de concentração no filme que circunda a partícula.

Entretanto, para a maioria das reações de sistemas líquido/catalisador poroso, os fatores que possuem mais influência e precisam ser considerados são o a) e b) (LEVENSPIEL, 2011), portanto iremos discutir apenas esses dois fenômenos em detalhes.

Inicialmente vamos levar em conta apenas o primeiro fenômeno e desenvolver o modelo considerando que não há resistência à difusão nos poros do catalisador (Seção 2.7.1). Logo depois, na Seção 2.7.2, será discutida a influência da difusão nos poros e como avaliar se ela pode ser desconsiderada ou não.

2.7.1 Cinética de superfície

Se for levado em conta apenas a cinética de superfície, as seguintes etapas têm que existir para que ocorra a reação (FOGLER, 2009):

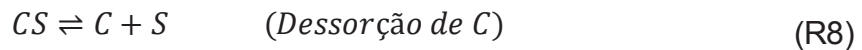
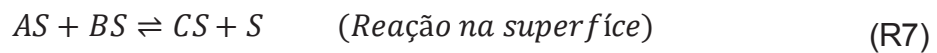
- a) Adsorção dos reagentes na superfície catalítica;
- b) Reação na superfície do catalisador;
- c) Dessorção dos produtos da superfície.

Existem variações quando se trata de dois ou mais reagentes ou produtos, e.g. os dois reagentes são adsorvidos e reagem na superfície ou apenas um deles o é, permanecendo o outro no seio da fase fluida. Para ajuste de modelos a dados experimentais todas essas variações devem ser testadas para avaliar qual hipótese é a que melhor se adequa aos pontos.

Considerando a reação genérica R4:



Se os dois reagentes forem adsorvidos, o mecanismo de reação pode ser descrito como:



Onde S representa um sítio ativo do catalisador. Será considerado que o número de sítios ativos é constante, ou seja, que não há desativação do catalisador, e que a concentração molar total de sítios ativos (C_T) é igual à soma da concentração molar dos sítios livres/vazios (C_V) e ocupados pela espécie i (C_{iS}). Por exemplo, para o exemplo de mecanismo acima, teríamos:

$$C_T = C_V + C_{AS} + C_{BS} + C_{CS} \quad (11)$$

Agora é necessário deduzir as expressões de taxa para cada etapa do mecanismo apresentado. O equacionamento foi baseado naquele desenvolvido por Smith (1970).

Primeiramente para a adsorção de A, a expressão da taxa é dada pela taxa da reação direta subtraída da inversa, originando a equação 12.

$$r_{ad,A} = k_a C_A C_V - k_{-a} C_{AS} \quad (12)$$

Utilizando o conceito da constante de equilíbrio (equação 8), aplicando para esse caso (K_A) e rearranjando, é obtida a equação 13, que representa a taxa de adsorção de A na superfície catalítica.

$$r_{ad,A} = k_{ad,A} \left(C_A C_V - \frac{C_{AS}}{K_A} \right) \quad (13)$$

A expressão da taxa de adsorção de B pode ser escrita de forma análoga.

$$r_{ad,B} = k_{ad,B} \left(C_B C_V - \frac{C_{BS}}{K_B} \right) \quad (14)$$

Agora será considerada a etapa de reação na superfície. Como o mecanismo proposto considera que os dois reagentes são adsorvidos, é preciso levar em conta que uma molécula adsorvida de A só reage com uma adsorvida de B em um sítio adjacente. Assim, a taxa direta de reação é proporcional à C_{AS} e à fração de sítios adjacentes ocupados por B, definida por (C_{BS}/C_T) . Já a taxa inversa é proporcional aos pares de sítios formados pelo produto C adsorvido e os sítios vagos adjacentes (C_{CS}/C_T) (é importante destacar que caso só houvesse uma espécie de reagente adsorvida não seria necessário fazer essa consideração). Assim, tem-se:

$$r_r = k_r C_{AS} \frac{C_{BS}}{C_T} - k_{-r} C_{CS} \frac{C_V}{C_T} \quad (15)$$

Rearranjando e deixado em função da constante de equilíbrio de reação (K_r):

$$r_r = \frac{k_r}{C_T} \left(C_{AS} C_{BS} - \frac{C_{CS} C_V}{K_r} \right) \quad (16)$$

E finalmente, a taxa de dessorção de C será análoga à de adsorção de A, pois é usual escrevê-la em função da constante de equilíbrio de adsorção de C (K_C), que é o inverso da constante de dessorção.

$$r_{d,C} = k_{-d,C} C_{CS} - k_{d,C} C_C C_V \quad (17)$$

$$r_{d,C} = -k_{d,C} \left(C_C C_V - \frac{C_{CS}}{K_C} \right) \quad (18)$$

Como é difícil determinar as concentrações das espécies adsorvidas nos sítios catalíticos, é usual assumir que uma das etapas é a controladora ou lenta e que as demais estão em pseudo-equilíbrio. Desse modo, é possível igualá-las a zero e encontrar expressões para C_{AS} , C_{BS} e C_{CS} , deixando a taxa global em função apenas das concentrações na fase fluida. As expressões das etapas de adsorção de A, B e de dessorção de C em pseudo-equilíbrio seriam, respectivamente:

$$C_{AS} = K_A C_A C_V \quad (\text{Adsorção de A, pseudo - equilíbrio}) \quad (19)$$

$$C_{BS} = K_B C_B C_V \quad (\text{Adsorção de B, pseudo - equilíbrio}) \quad (20)$$

$$C_{CS} = K_C C_C C_V \quad (\text{Dessorção de C, pseudo - equilíbrio}) \quad (21)$$

Substituindo as expressões acima na expressão da taxa de reação da etapa controladora, juntamente com a equação 11, obtemos a expressão em função apenas de variáveis possíveis de serem medidas macroscopicamente.

2.7.2 Resistência à difusão nos poros do catalisador

Na seção anterior considerou-se que em todos os sítios catalíticos havia a mesma disponibilidade de reagentes para que a reação ocorresse. Porém, essa hipótese assumida não representa a realidade, pois existe o efeito da difusão dos reagentes no interior da partícula porosa do catalisador até os sítios, formando um gradiente de concentração.

Em alguns sistemas esse efeito pode ser desconsiderado, mas é preciso provar que essa hipótese pode ser assumida. Isso pode ser feito por meio do cálculo do fator de efetividade interna (η), que é definido como a razão entre a velocidade global real da reação e a velocidade de reação nas condições da superfície externa

da partícula. Este fator varia de 0 a 1 e indica a importância relativa das limitações de difusão e de reação. Quanto mais próximo de 1 ($\eta > 0,95$), menos o efeito da difusão interna na partícula do catalisador interfere na taxa de reação (FOGLER, 2009). O fator de efetividade interna pode ser escrito como:

$$\eta = \frac{-r_A}{-r_{A,superfície}} = \frac{-r'_A}{-r'_{A,superfície}} = \frac{-r''_A}{-r''_{A,superfície}} \quad (22)$$

Para uma reação de primeira ordem, Fogler (2009) define o fator de efetividade interna em função do adimensional Módulo de Thiele (ϕ_I) por meio da equação 23.

$$\eta = \frac{3}{\phi_I^2} (\phi_I \cotanh \phi_I - 1) \quad (23)$$

O fator de efetividade e o Módulo de Thiele podem ser definidos pelas equações 24 e 25.

$$\eta = \frac{-r'_A(\text{observado})}{-r'_{A,superfície}} \quad (24)$$

$$\phi_I^2 = \frac{-r'_{A,superfície} \rho_c R^2}{D_e C_{A,superfície}} \quad (25)$$

Juntando as equações 24 e 25, encontramos a seguinte relação, também chamada de parâmetro de Weisz-Prater (C_{WP}) (FOGLER, 2009):

$$C_{WP} = \eta \phi_I^2 = \frac{-r'_A(\text{observado}) \rho_c R^2}{D_e C_{A,superfície}} \quad (26)$$

Todas as variáveis do lado direito da equação são conhecidas ou podem ser medidas. Caso C_{WP} seja menor do que 1, não há limitações de difusão. Caso seja maior do que 1 a difusão interna limita severamente a reação (FOGLER, 2009).

Porém, caso exista interesse em avaliar se há limitação da difusão para um mesmo sistema, não há necessidade de calcular todas as variáveis envolvidas, basta encontrar a taxa de reação para experimentos com partículas de tamanhos diferentes. Imaginemos uma situação como a descrita na TABELA 1, em que foram feitas medidas de duas taxas de reação, associadas com um raio de partícula cada uma.

TABELA 1 – VARIÁVEIS NECESSÁRIAS PARA ESTIMAR O VALOR DO COEFICIENTE DE DIFUSÃO INTERNO E MÓDULO DE THIELE.

Corrida	Velocidade medida ($-r'_{Ai}$)	Raio da partícula (R_i)
1	$-r'_{A1}$	R_1
2	$-r'_{A2}$	R_2

FONTE: adaptado de Fogler (2009).

Combinando as equações 23 e 26, temos a seguinte relação:

$$\frac{-r'_A(\text{observado})\rho_c R^2}{D_e C_{A,\text{superfície}}} = \eta \phi_I^2 = 3(\phi_I \cotanh \phi_I - 1) \quad (27)$$

Fazendo a razão da equação 27 para as duas corridas da TABELA 1, teremos o seguinte resultado (visto que ρ_c , D_e e $C_{A,\text{superfície}}$ são simplificados pelo fato das reações ocorrerem em condições idênticas).

$$\frac{-r'_{A2} R_2^2}{-r'_{A1} R_1^2} = \frac{\phi_{I,2} \cotanh \phi_{I,2} - 1}{\phi_{I,1} \cotanh \phi_{I,1} - 1} \quad (28)$$

Rearranjando a equação 25, temos que o Módulo de Thiele é:

$$\phi_I = R \sqrt{\frac{-r'_{A,\text{superfície}} \rho_c}{D_e C_{A,\text{superfície}}}} \quad (29)$$

Fazendo a razão para as corridas 1 e 2, obtemos a seguinte relação.

$$\frac{\phi_{I,1}}{\phi_{I,2}} = \frac{R_1}{R_2} \quad (30)$$

Isolando um dos Módulos de Thiele da equação 30 e substituindo na equação 28, temos uma equação e uma incógnita facilmente resolvida. Dessa forma podemos encontrar o Módulo de Thiele e fator de efetividade interna, pela equação 23, associado a cada valor de raio. Se $\eta > 0,95$, podemos desconsiderar o efeito da difusão interna na partícula do catalisador (FOGLER, 2009).

Esse teste foi feito para o sistema reacional deste trabalho e os cálculos são apresentados na Seção 3.7.2.1.

2.8 CATALISADOR MONTMORILONITA K10

A montmorilonita é uma argila pertencente ao grupo das Esmeclitas. Sua fórmula teórica é $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, mas apresenta composição bastante variável pela facilidade de substituição de átomos na sua rede espacial, de forma a poder conter também FeO, CaO, Na₂O e K₂O (PEREIRA, 2008). Esses minerais encontram aplicações na indústria como catalisadores, suportes para catalisadores e adsorventes (KUMAR; JASRA; BHAT, 1995). São naturalmente catalisadores sólidos ácidos, podendo funcionar como ácidos de Brönsted e Lewis na sua forma natural ou modificada (DUTTA, 2011). Dentre suas vantagens destacam-se a ampla disponibilidade, o baixo custo e suas propriedades adsorventes e catalíticas, dada sua acidez e alta área superficial (ZATTA; RAMOS; WYPYCH, 2013).

Ela é amplamente utilizada para fins de adsorção e catálise. Entretanto, em seu estado natural, sua eficiência é limitada. Por isso, faz-se frequentemente sua ativação com ácidos inorgânicos fortes (ácidos clorídrico e sulfúrico são os mais empregados), de forma a promover o aumento da área específica e acidez superficial (FERREIRA; FIGUEREDO, 2012). Nesse processo ocorre a substituição do sódio, potássio e cálcio pelo cátion hidrogênio ou hidroxônio, alterando dessa forma a estrutura cristalina, composição química e as propriedades físicas da argila (PEREIRA, 2008). Outra consequência do tratamento é a gradual lixiviação de Al³⁺ dos sítios tetraédricos e octaédricos, acarretando o aumento de área superficial, de volume e diâmetro de poro e da acidez superficial do mineral (DUTTA, 2011).

A argila do tipo montmorilonita ativada por ácido é um dos catalisadores sólidos ácidos mais estudados no emprego de reações orgânicas como isomerização, acilação, alquilação, dentre outras (DUTTA, 2011). Rhodes e Brown (1994) comprovaram a melhora de atividade catalítica ao se utilizar a montmorilonita em reações catalisadas por ácidos de Brönsted. Já Kumar, Jasra e Bhat (1995) estudaram o efeito da ativação com ácido sulfúrico no aumento de área superficial do mineral, evidenciando o efeito da ativação. Os catalisadores argilosos mais utilizados em sínteses orgânicas são a *montmorilonita K10* e *KSF*, sendo a diferença entre elas a área superficial do material – aproximadamente 270 e 40 m²/g respectivamente (DUTTA, 2011). Além desses dois tipos, existe atualmente a opção da *montmorilonita K30* (SIGMA-ALDRICH, 2018e), com área superficial de aproximadamente 330 m²/g. Devido à disponibilidade e facilidade de obtenção do produto, o catalisador *montmorilonita K10* foi escolhido para o desenvolvimento deste trabalho.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Essa pesquisa foi realizada em duas etapas: inicialmente foram adquiridos dados cinéticos a partir de experimentos em laboratório. Em seguida foi feito o equacionamento e modelagem do sistema a fim de ser ajustado um modelo cinético que representasse as reações catalíticas e não-catalíticas de hidratação e isomerização do ácido fumárico.

3.1 QUÍMICOS E REAGENTES

Os padrões analíticos de ácidos fumárico, *d,l*-málico e maleico para obtenção da curva de calibração para as análises cromatográficas no UPLC foram compradas da Sigma-Aldrich (grau analítico, St. Louis, USA). Ácido fumárico usado como reagente nos experimentos foi obtido da Neon (pureza $\geq 99\%$, São Paulo, Brasil). O catalisador Montmorilonita K10 foi obtido da Sigma Aldrich (St. Louis, USA). Os padrões analíticos foram preparados com água Milli-Q (Millipore, Bedford, USA).

3.2 SÍNTESE DE ÁCIDO MÁLICO

As reações de síntese de ácido málico foram feitas em um reator batelada da Parr Instrument Company, modelo 4848 (Moline, USA), com capacidade de 50 mL. Ele possui um módulo de controle PID de temperatura e é equipado com um sistema de agitação, com um módulo de controle do motor que fornece um preciso controle feedback da velocidade de agitação.

As soluções reacionais foram preparadas misturando-se ácido fumárico e água deionizada em um agitador magnético, de forma que a concentração de ácido fosse sempre aproximadamente $0,025 \text{ mol L}^{-1}$. Uma balança BEL Engineering, modelo UMark 250A (Monza, Itália), foi usada para pesar o ácido fumárico e o catalisador *montmorilonita K10*. Aproximadamente 35 mL da solução foi alimentada no reator a cada experimento, juntamente com a massa de *K10* necessária (variando entre 0%, 4,7%, 7,05% e 9,4% em massa relativo à massa de solução ácida inicial). O tempo de reação era contabilizado a partir do momento que a solução atingia a temperatura

desejada (a curva de aquecimento usualmente leva 15 min para atingir o valor do set point). Ao final de cada tempo determinado o reator era rapidamente resfriado com água para interromper a reação. A solução final era filtrada em papel filtro (Qualy®, 15,0 Φ) para separação do catalisador. De forma a garantir que os compostos de interesse não estavam sendo retidos no papel filtro e interferindo nos resultados, foram feitas duas filtrações seguidas para uma solução final, apresentando pouca divergência entre os resultados (desvios padrão para C_F , C_M e C_{Mx} iguais a $1,27 \times 10^{-5}$, $9,25 \times 10^{-4}$ e $5,45 \times 10^{-3}$).

3.3 EXPERIMENTOS PRELIMINARES

Experimentos preliminares foram feitos modificando-se a velocidade de rotação do agitador (300 rpm, 450 rpm e 600 rpm) e a quantidade de catalisador utilizada (4,7%, 7,05% e 9,4%), de forma a avaliar a influência destes na síntese de ácido málico e encontrar as condições ótimas de reação. Para a determinação do efeito da difusão nos poros na taxa de reação foram realizadas reações com diferentes tamanhos de partícula de *K10*, classificadas granulometricamente em 3 faixas de diâmetro: Mesh 100, 170 e 200. Todos os demais experimentos foram feitos com a *montmorilonita K10* inalterada, ou seja, uma mistura de todos os tamanhos de partícula.

3.4 CURVAS CINÉTICAS

Foram feitas curvas cinéticas para o sistema não-catalítico em quatro temperaturas diferentes, sendo os experimentos a 448 K e 463 K com tempos de reação de 0 a 600 min e a 478 K e 493 K com tempos de 0 a 360 min. Como a reação é lenta a baixas temperaturas, foi escolhido aumentar os tempos de reação dos experimentos feitos nas duas temperaturas mais baixas. Assim, as variações de conversão de ácido fumárico com o tempo puderam ser melhor observadas. A velocidade de agitação foi padronizada em 300 rpm. Cada curva é composta de seis pontos experimentais, sendo os resultados da curva de 478 K aferidos em duplicata (amostras analisadas duas vezes no UPLC).

Posteriormente, quatro curvas com o catalisador *montmorilonita K10* foram feitas em condições idênticas àsquelas das reações não-catalíticas. A massa de catalisador utilizada foi de 4,7% (em massa) relativo à massa total de solução reacional. Todos os resultados de concentração foram aferidos em duplicata e as reações da curva de 478 K foram feitas em triplicata (0 min, 30 min, 60 min e 120 min) e duplicata experimental (240 min e 360 min).

3.5 REGENERAÇÃO DO CATALISADOR

Foi feita a recuperação da *montmorilonita K10* para determinar se há perda de atividade em vários ciclos de uso. Para isso, o catalisador utilizado foi armazenado após cada reação. Para realizar sua regeneração, foi lavado cinco vezes com água destilada e seco por 24h em estufa. De forma a julgar se a temperatura de secagem influenciaria no resultado, foram feitas duas recuperações em paralelo, em que (1) a temperatura de secagem na estufa era 343 K e (2) a temperatura era 373 K. Depois de seca, a *montmorilonita K10* foi utilizada em um segundo ciclo de reação na temperatura de 478 K, com tempos reacionais de 120 min e 240 min, em duplicata. Esses tempos de reação foram escolhidos por serem longos o bastante para que houvesse uma conversão significativa mas não o suficiente para se aproximar do equilíbrio. A temperatura de 478 K foi utilizada por ser aquela em que havia mais dados para comparação, pois foram feitas duplicatas/triplicatas experimentais de cada ponto.

O mesmo procedimento de regeneração e reação foi realizado mais duas vezes, totalizando três regenerações e quatro ciclos de reação com *montmorilonita K10*.

3.6 QUANTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS DE INTERESSE

Ao final de cada reação foi retirada aproximadamente 1,5 mL de alíquota do reator. As amostras foram filtradas em um filtro de acetato de celulose com tamanho de poro de 0,45 μm (Sartorius Stedim Biotech, Goettingen, Germany) e quando necessário armazenadas a 278 K. A quantificação da concentração dos ácidos fumárico, málico e maleico foi feita em um cromatógrafo Waters, modelo *Acquity* UPLC

H-Class com injeção automática e detector RI (para as amostras sem catalisador a 463 K e 493 K e com catalisador a 478 K) e com detector PDA eλ (Milford, USA) para as demais. A coluna utilizada foi Waters Acquity UPLC® BEH C18 1,7 μm, dimensões de 2,1 x 50 mm (Milford, USA). A fase móvel foi uma solução de ácido sulfúrico 5 mM com vazão de 0,6 mL/min e o tempo de corrida de cada amostra foi de aproximadamente 22 min.

As curvas padrão do UPLC são compostas de cinco amostras de concentração conhecida, preparadas com os padrões analíticos dos ácidos fumárico, málico e maleico. Ao passarem pelo cromatógrafo, são obtidas áreas de pico correspondentes a cada concentração conhecida de ácido. Com esses valores é feito um ajuste linear dos pontos de forma a encontrar a equação referente à curva de cada composto, que relaciona área de pico com concentração. Por exemplo, para o ácido fumárico é encontrada uma expressão na forma da equação 31.

$$[F] = a. (Área_{pico}F) + b \quad (31)$$

Essa expressão é então utilizada para encontrar a concentração da substância de interesse da amostra de reação analisada por cromatografia, que retorna apenas valor de área de pico.

3.7 MODELO CINÉTICO

Dois modelos cinéticos foram desenvolvidos neste trabalho: um para o sistema não-catalítico e outro para o sistema catalítico com *montmorilonita K10*. Nas próximas seções será feito o detalhamento de cada um deles.

3.7.1 Sistema não-catalítico

Inicialmente foram feitas reações sem presença do catalisador, de forma a avaliar e encontrar os parâmetros cinéticos e de equilíbrio relativos apenas à conversão térmica do ácido fumárico.

Retomando as duas reações R1 e R2 envolvidas no processo estudado (hidratação e isomerização do ácido fumárico):



Renomeando cada composto para facilitar a identificação nas equações e definindo as constantes de velocidade direta e inversa de cada reação, obtém-se:



Onde:

- F – Ácido fumárico;
- M – Ácido málico;
- Mx – Ácido maleico;
- W – Água;
- k_1 – constante de velocidade da reação direta de hidratação;
- k_{-1} – constante de velocidade da reação inversa de hidratação;
- k_2 – constante de velocidade da reação direta de isomerização;
- k_{-2} – constante de velocidade da reação inversa de isomerização.

Segundo Levenspiel (2011), para um reator em batelada de volume reacional constante, é possível escrever a taxa de reação de determinado composto i baseado na concentração dos compostos de interesse, na forma da equação 32.

$$r_i = \frac{dC_i}{dt} \quad (32)$$

Escrevendo as taxas para os ácidos fumárico, málico e maleico, são obtidas as seguintes expressões:

$$\frac{dC_F}{dt} = -k_1 C_F C_W + k_{-1} C_M - k_2 C_F + k_{-2} C_{Mx} \quad (33)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = k_1 C_F C_W - k_{-1} C_M \quad (34)$$

$$\frac{dC_{Mx}}{dt} = k_2 C_F - k_{-2} C_{Mx} \quad (35)$$

Como a solução reacional é bastante diluída, será considerado que a concentração de água é constante durante toda a reação de hidratação. Dessa forma, ela pode ser englobada na constante de velocidade k_1 (equação 36), e a modelagem cinética pode ser feita considerando um modelo de pseudo-primeira ordem.

$$k'_1 = k_1 C_W \quad (36)$$

Dessa forma, as equações 33 a 35 dão origem ao sistema abaixo.

$$\frac{dC_F}{dt} = -k'_1 C_F + k_{-1} C_M - k_2 C_F + k_{-2} C_{Mx} \quad (37)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = k'_1 C_F - k_{-1} C_M \quad (38)$$

$$\frac{dC_{Mx}}{dt} = k_2 C_F - k_{-2} C_{Mx} \quad (39)$$

Podemos relacionar as constantes de velocidade das reações direta e inversa por meio da constante de equilíbrio (equação 8), ou seja:

$$K_1 = \frac{k'_1}{k_{-1}} \quad (40)$$

$$K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} \quad (41)$$

Substituindo as equações 40 e 41 nas equações 37 a 39, obteremos o seguinte sistema.

$$\frac{dC_F}{dt} = k'_1 \left(\frac{C_M}{K_1} - C_F \right) + k_2 \left(\frac{C_{Mx}}{K_2} - C_F \right) \quad (42)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = k'_1 \left(C_F - \frac{C_M}{K_1} \right) \quad (43)$$

$$\frac{dC_{Mx}}{dt} = k_2 \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right) \quad (44)$$

Adicionalmente, sabemos que as constantes de velocidade podem ser representadas pela Equação de Arrhenius (equação 2) e as constantes de equilíbrio pela equação 10. Portanto, temos as seguintes relações para ambas as reações:

$$k'_1 = k_{1,0} \exp\left(\frac{-Ea_1}{RT}\right) \quad (45)$$

$$k_2 = k_{2,0} \exp\left(\frac{-Ea_2}{RT}\right) \quad (46)$$

$$K_1 = K_{1,298} \exp\left[\frac{-\Delta H_{1,298}^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right] \quad (47)$$

$$K_2 = K_{2,298} \exp\left[\frac{-\Delta H_{2,298}^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298}\right)\right] \quad (48)$$

Onde os parâmetros a serem ajustados são os fatores pré-exponenciais $k_{1,0}$ e $k_{2,0}$, as energias de ativação Ea_1 e Ea_2 e as constantes de equilíbrio e calores de reação na temperatura de referência (298 K) $K_{1,298}$, $K_{2,298}$, $\Delta H_{1,298}^0$ e $\Delta H_{2,298}^0$.

3.7.2 Sistema catalítico

A modelagem para o sistema catalítico heterogêneo deve levar em conta tanto o efeito da difusão interna quanto a cinética de superfície. Nas próximas seções os procedimentos de cálculo desses dois tópicos serão descritos em detalhes para as reações deste trabalho.

3.7.2.1 Efeito da difusão interna

Antes de um modelo cinético ser proposto, foi avaliado se deveria ser levado em conta o efeito da difusão interna na partícula de catalisador através do cálculo do fator de efetividade, já descrito na Seção 2.7.2. Para isso foram feitas três reações em condições idênticas (478 K e tempo de reação de 120 min), variando somente o diâmetro de partícula de catalisador. Esse tempo de reação foi escolhido por apresentar valores de conversão mensuráveis, mas não próximos do equilíbrio.

Para o cálculo do fator de efetividade interno é necessário encontrar o valor da taxa de reação. Como só foram feitos experimentos em um tempo de reação, não havia pontos experimentais suficientes para o ajuste dos parâmetros cinéticos e cálculo da taxa. Portanto, utilizou-se um modelo que leva em conta a concentração de equilíbrio de ácido fumárico (equação 49), que pôde ser calculada a partir de outro conjunto de dados disponíveis (curva de 478 K com *montmorilonita K10*).

$$\frac{dC_F}{dt} = -k(C_F - C_{F,eq}) \quad (49)$$

Integrando a expressão acima e aplicado a condição de contorno de $C_F = C_F^0$ quando o tempo é igual a zero, obtemos a seguinte expressão:

$$\ln(C_F - C_{F,eq}) = -kt + \ln(C_F^0 - C_{F,eq}) \quad (50)$$

Linearizando a equação 50, obtemos a expressão 51, onde k e $C_{F,eq}$ são parâmetros ajustáveis.

$$C_F = (C_F^0 - C_{F,eq})\exp(-kt) + C_{F,eq} \quad (51)$$

Os valores de k e $C_{F,eq}$ para a curva de 478 K com *montmorilonita K10* foram encontrados utilizando o método dos mínimos quadrados, com duas diferentes funções do Matlab® para minimização do erro (“*fminsearch*” e “*fmincon*”), de forma a comparar os resultados.

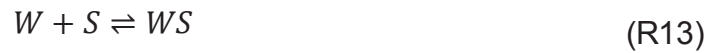
Com esse procedimento feito foi possível aplicar a equação 51 para as concentrações experimentais associadas a cada tamanho de partícula (Mesh) de catalisador, utilizando a concentração de equilíbrio como constante e a constante de velocidade como estimativa inicial, encontrando o k relativo a cada tamanho de partícula também pelo método dos mínimos quadrados com minimização do erro no Matlab®.

Com os valores de constante de velocidade associados a cada Mesh foi possível finalmente calcular a taxa de reação de cada experimento. Dessa forma, todos os dados necessários para calcular o Módulo de Thiele e fator de efetividade interno estavam disponíveis.

3.7.2.2 Cinética de superfície

A cinética de superfície envolvida nesse sistema deve levar em conta a reação de hidratação e isomerização do ácido fumárico. O mecanismo de reação deve descrever as etapas de adsorção dos reagentes, reação na superfície e dessorção dos produtos. Como há dois reagentes envolvidos (ácido fumárico e água), existem dois mecanismos de reação plausíveis, sendo eles:

- a) Reação entre F adsorvido e W adsorvida (FS/WS);



b) Reação entre F adsorvido e W no seio da fase líquida (FS/W).



Os índices 1 e 2 caracterizam os sítios ativos ocupados pelo ácido fumárico que participarão das reações de hidratação e isomerização, respectivamente. É importante destacar também que, apesar de todas as etapas estarem descritas em conjunto, há duas reações paralelas acontecendo simultaneamente nesse sistema.

Para cada mecanismo existe a possibilidade da adsorção de cada espécie de reagente, reação na superfície ou dessorção de cada produto serem a etapa controladora, o que leva a várias possibilidades de expressões de taxa, descritas no QUADRO 5.

QUADRO 5 – RESUMO DOS CASOS POSSÍVEIS PARA TAXA DE REAÇÃO DO SISTEMA CATALÍTICO.

Caso	Mecanismo	Etapa controladora de R1	Etapa controladora de R2
I	FS/WS	Adsorção F	Adsorção F
II	FS/WS	Adsorção F	Reação na superfície
III	FS/WS	Adsorção F	Dessorção Mx
IV	FS/WS	Adsorção W	Adsorção F
V	FS/WS	Adsorção W	Reação na superfície
VI	FS/WS	Adsorção W	Dessorção Mx
VII	FS/WS	Reação na superfície	Adsorção F
VIII	FS/WS	Reação na superfície	Reação na superfície
IX	FS/WS	Reação na superfície	Dessorção Mx
X	FS/WS	Dessorção M	Adsorção F
XI	FS/WS	Dessorção M	Reação na superfície
XII	FS/WS	Dessorção M	Dessorção Mx
XIII	FS/W	Adsorção F	Adsorção F
XIV	FS/W	Adsorção F	Reação na superfície
XV	FS/W	Adsorção F	Dessorção Mx
XVI	FS/W	Reação na superfície	Adsorção F
XVII	FS/W	Reação na superfície	Reação na superfície
XVIII	FS/W	Reação na superfície	Dessorção Mx
XIX	FS/W	Dessorção M	Adsorção F
XX	FS/W	Dessorção M	Reação na superfície
XXI	FS/W	Dessorção M	Dessorção Mx

FONTE: a autora (2019).

As equações finais que descrevem a taxa de reação para cada um dos casos possíveis e a dedução detalhada de cada uma pode ser encontrada no Apêndice 1.

Vale lembrar que os parâmetros k_i são descritos pela equação de Arrhenius e K_i pela equação de Van't Hoff simplificada, cada uma com duas constantes ajustáveis.

3.7.3 AJUSTE DOS PARÂMETROS

O ajuste dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio para o sistema catalítico e não-catalítico foi realizado no software Matlab®. Para isso, os sistemas de equações diferenciais que descrevem a cinética das reações foram implementados e resolvidos por meio da função “ode45” a cada iteração. Simultaneamente, a função objetivo representando o quadrado da soma dos erros das concentrações calculadas de cada espécie (equação 115), era minimizada. Para o sistema não-catalítico foram utilizadas as funções “*fmincon*” quando havia valores para os parâmetros obtidos da literatura (permitindo que fosse implementada uma faixa de busca, característica dessa função) ou “*fminsearch*” quando não havia valores disponíveis, pois esta não permite que seja implementado limites superiores e inferiores para a busca. Para o sistema catalítico foi utilizada a função “*particleswarm*”, um algoritmo estocástico, para evitar que a função objetivo caísse em mínimos locais devido à grande quantidade de parâmetros a serem estimados.

$$fobj = \sum (C_{F,exp} - C_{F,calc})^2 + \sum (C_{M,exp} - C_{M,calc})^2 + \sum (C_{Mx,exp} - C_{Mx,calc})^2 \quad (52)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados os resultados dos experimentos realizados e o ajuste dos modelos cinéticos para o sistema catalítico e não-catalítico. Primeiramente serão mostrados os resultados dos testes preliminares conduzidos para avaliar a influência de diversos fatores na conversão do ácido fumárico. Em seguida, os resultados dos experimentos sem catalisador e com *montmorilonita K10*. Finalmente, será apresentado o resultado dos testes de regeneração do catalisador.

4.1 EXPERIMENTOS PRELIMINARES

Estes testes foram conduzidos preliminarmente de forma a avaliar qual a influência de diferentes velocidades de rotação do agitador, quantidade de *K10* utilizada e tamanho da partícula de catalisador na conversão do ácido fumárico.

4.1.1 Influência da velocidade de agitação

Para avaliar a influência da transferência de massa na velocidade de reação do sistema catalítico, foram feitos experimentos com três diferentes velocidades de agitação do reator: 300 rpm, 450 rpm e 600 rpm. Para todos os casos a temperatura de reação foi de 478 K e o tempo de reação foi de 120 min, com 4,7% em massa de *K10*. Os resultados são apresentados na TABELA 2 e são representados também na FIGURA 5, na qual as barras de erro representam os desvios padrão das análises feitas em duplicata.

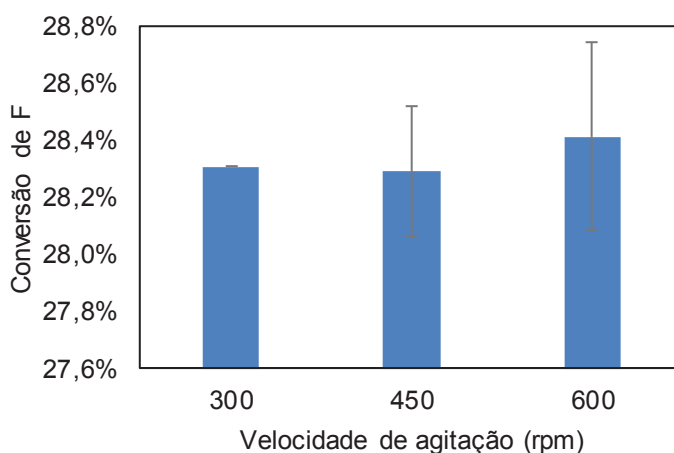
TABELA 2 – INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO NA CONVERSÃO DE F.

w (rpm)	C _F (mol/L)	C _M (mol/L)	C _{Mx} (mol/L)	X _F (%)	Desvio padrão de X _F
—*	2,65 x 10 ⁻²	n.d.	n.d.	0,0%	—
300	1,90 x 10 ⁻²	7,40 x 10 ⁻³	4,71 x 10 ⁻⁴	28,3%	—
450**	1,90 x 10 ⁻²	6,42 x 10 ⁻³	4,08 x 10 ⁻⁴	28,3%	0,00227
600**	1,90 x 10 ⁻²	6,67 x 10 ⁻³	4,17 x 10 ⁻⁴	28,4%	0,00330

FONTE: a autora (2019).

Legenda: * - solução inicial; ** - experimentos feitos em duplicata; n.d. – não detectado.

FIGURA 5 – INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE AGITAÇÃO NA CONVERSÃO DE F.



FONTE: a autora (2019).

Pode-se observar que as conversões de ácido fumárico apresentaram valores bastante próximos em todas as reações, o que indica que não há uma influência significativa da velocidade de agitação no resultado final da reação. Portanto, é possível assumir que o aumento de velocidade de agitação não aumenta a velocidade de reação, ou seja, não influi na taxa de transferência de massa no sistema. Dessa forma, a velocidade de 300 rpm foi adotada como padrão para todos os experimentos cinéticos.

4.1.2 Influência da quantidade de catalisador

Foi analisada também o efeito da quantidade de catalisador na conversão de ácido fumárico. Para isso, foram feitas reações na temperatura de 478 K, velocidade de agitação de 300 rpm e com duração de 120 min, modificando-se apenas a massa de *K10* utilizada. Foram utilizados 4,7%, 7,05% e 9,4% em massa de catalisador (em relação à massa de solução reacional inicial). Os resultados podem ser observados na TABELA 3 e FIGURA 6.

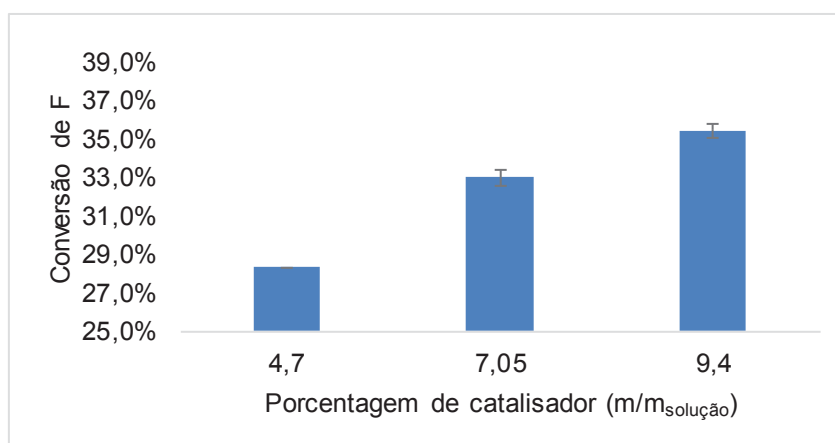
TABELA 3 – INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE CATALISADOR NA CONVERSÃO DE F.

K10 (% mássica)	C_F (mol/L)	C_M (mol/L)	C_{Mx} (mol/L)	X_F (%)	Desvio padrão de X_F
—*	2,65 x 10 ⁻²	n.d.	n.d.	0	—
4,7	1,90 x 10 ⁻²	7,40 x 10 ⁻³	4,71 x 10 ⁻⁴	28,3%	—
7,05**	1,77 x 10 ⁻²	6,71 x 10 ⁻³	4,56 x 10 ⁻⁴	33,0%	0,0042
9,4**	1,71 x 10 ⁻²	7,39 x 10 ⁻³	4,75 x 10 ⁻⁴	35,5%	0,0036

FONTE: a autora (2019).

Legenda: * - solução inicial; ** - experimentos feitos em duplicata; n.d. – não detectado.

FIGURA 6 – INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE CATALISADOR NA CONVERSÃO DE F.



FONTE: a autora (2019).

Como previsto, a conversão de ácido fumárico cresceu com o aumento da quantidade de catalisador utilizada. Ela aumentou cerca de 4,7 e 7 pontos percentuais respectivamente nos dois casos, com relação à conversão utilizando a quantidade menor de *K10*. Porém, o objetivo principal proposto por este trabalho é avaliar a eficácia do catalisador e propor o modelo cinético que descreve o sistema, e não alcançar a maior conversão de ácido fumárico possível. Assim, considerou-se que utilizar 4,7% de *K10* seria suficiente para atingir os objetivos propostos, evitando o uso desnecessário de catalisador.

É importante destacar que para fins industriais o ganho de conversão de ácido fumárico em ácido málico com o aumento de massa de catalisador pode ser bastante significativo e tornar a síntese economicamente viável. Contudo, não é possível chegar a qualquer conclusão quanto à viabilidade do processo sem que uma análise econômica completa seja feita.

4.1.3 Influência da difusão interna na partícula de catalisador

Para avaliar se a difusão interna seria determinante para a taxa de reação foram feitos experimentos com diferentes diâmetros de partícula de catalisador e calculado o fator de efetividade do sistema.

4.1.3.1 Dados experimentais de conversão

A classificação granulométrica do catalisador *K10* foi feita com um conjunto de peneiras de Mesh 100, 170 e 200, separando a amostra em quatro faixas de tamanho: maiores que Mesh 100, entre Mesh 100 e 170, entre Mesh 170 e 200 e menores que Mesh 200 (prato). Na TABELA 4 encontram-se os valores de abertura livre da peneira e os raios associados, necessários para cálculos futuros, e a porcentagem mássica retida em cada peneira após a classificação. Observa-se que a maior parte da *montmorilonita K10* é composta de partículas finas, que passaram por todas as peneiras e se acumularam no prato.

TABELA 4 – DADOS DE ABERTURA DAS PENEIRAS UTILIZADAS E CLASSIFICAÇÃO GRANULOMÉTRICA.

Mesh	Abertura livre (mm)	R (mm)	Massa retida (%)
100	0,149	0,0745	3,5
170	0,088	0,044	10,4
200	0,074	0,037	3,5
Prato			82,6

FONTE: a autora com informações de Perry, Green, Maloney (1999).

Foram feitas reações modificando-se o tamanho do catalisador para todas as faixas de tamanho. O tempo de reação foi padronizado em 120 min para todos os experimentos, temperatura em 478 K, velocidade de agitação 300 rpm e 4,7% (massa) de catalisador. Os resultados podem ser observados na TABELA 5 e FIGURA 7.

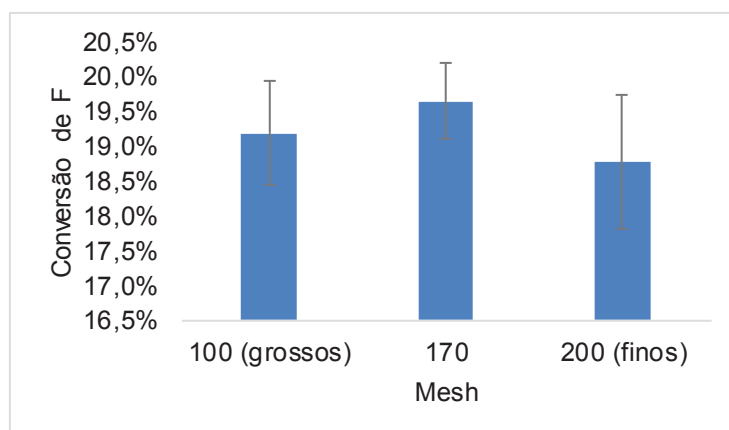
TABELA 5 – INFLUÊNCIA DO TAMANHO DA PARTÍCULA DE CATALISADOR NA CONVERSÃO DE F.

Mesh	C_F (mol/L)	C_M (mol/L)	C_{Mx} (mol/L)	X_F	Desvio padrão
-*	$2,47 \times 10^{-2}$	n.d.	n.d.	0,0%	0
100 (grossos)**	$2,00 \times 10^{-2}$	$7,61 \times 10^{-3}$	$4,81 \times 10^{-4}$	19,2%	0,0074
170**	$1,99 \times 10^{-2}$	$6,72 \times 10^{-3}$	$4,75 \times 10^{-4}$	19,6%	0,0056
200 (finos)**	$2,01 \times 10^{-2}$	$7,17 \times 10^{-3}$	$4,88 \times 10^{-4}$	18,8%	0,0096

FONTE: a autora (2019).

Legenda: * - solução inicial; ** - experimentos feitos em duplicata; n.d. – não detectado.

FIGURA 7 – INFLUÊNCIA DO TAMANHO DA PARTÍCULA DE CATALISADOR NA CONVERSÃO DE F.



FONTE: a autora (2019).

Na FIGURA 7 pode-se observar que a conversão de ácido fumárico nas reações com diferentes tamanhos de partícula apresentou valores bastante próximos, o que é um indicativo de que a difusão interna nos poros não deve afetar significativamente a velocidade da reação. Para comprovar essa hipótese foi calculado o fator de efetividade interna do sistema.

4.1.3.2 Cálculo do fator de efetividade interna

Nesta seção serão apresentados os resultados do cálculo do fator de efetividade interna e Módulo de Thiele (metodologia na Seção 3.7.2.1).

Inicialmente os parâmetros k e $C_{F,eq}$ foram ajustados pela equação 51 a partir dos dados experimentais da curva de 478 K com *montmorilonita K10* (TABELA 14). Foram utilizadas duas funções distintas do Matlab® para obtenção dos valores (“fminsearch” e “fmincon”) e os resultados podem ser observados na TABELA 6.

TABELA 6 – PARÂMETROS AJUSTADOS PARA A CURVA DE 478 K COM CATALISADOR.

Parâmetro	Função “fminsearch”	Função “fmincon”
$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$7,28 \times 10^{-5}$	$7,26 \times 10^{-5}$
$C_{F,eq} \text{ (mol/L)}$	$9,70 \times 10^{-3}$	$9,69 \times 10^{-3}$
Valor da função objetivo	$5,56 \times 10^{-7}$	$5,56 \times 10^{-7}$

FONTE: a autora (2019).

O valor de $C_{F,eq}$ foi utilizado como constante para os dados experimentais de diferentes Mesh e o valor de k como estimativa inicial. Dessa forma, aplicando novamente a equação 51, foram encontrados os valores da constante de velocidade para cada caso e posteriormente calculada a taxa de reação através da equação 49. A taxa encontrada foi dividida pela densidade bulk do sistema (calculada dividindo a massa de *K10* pelo volume de solução reacional) de forma a obtê-la na unidade correta ($\text{mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$) para aplicação nas equações. Os resultados podem ser observados na TABELA 7.

TABELA 7 – VALORES DE TAXA DE REAÇÃO PARA OS EXPERIMENTOS COM DIFERENTES TAMANHOS DE PARTÍCULA DE CATALISADOR.

Mesh	Raio (mm)	$k \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$-r \text{ (mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}\text{)}$	$-r' \text{ (mol.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{s}^{-1}\text{)}$
100	0,0745	$5,22 \times 10^{-5}$	$5,37 \times 10^{-7}$	$1,16 \times 10^{-8}$
170	0,044	$5,36 \times 10^{-5}$	$5,45 \times 10^{-7}$	$1,17 \times 10^{-8}$
200	0,037	$5,09 \times 10^{-5}$	$5,28 \times 10^{-7}$	$1,14 \times 10^{-8}$

FONTE: a autora (2019).

Com os valores de taxa e raio da TABELA 7 podemos calcular os valores do Módulo de Thiele para cada caso a partir das equações 28 e 30. Como existem três tamanhos de partícula diferentes, os cálculos foram feitos combinando par a par com o auxílio da ferramenta “Solver” do software Excel®. Os valores obtidos estão na TABELA 8. Para o par Mesh 170 – 200 não foi possível encontrar uma solução viável para os parâmetros. Uma possível explicação seria que, como os valores de taxa

encontrados foram tão próximos, eles caem dentro da faixa de erro experimental. Por essa razão, como se tratava de um cálculo iterativo, o software utilizado não foi capaz de encontrar uma solução que atingisse os critérios de tolerância para esse sistema. Isso pode ser observado matematicamente também, visto que a diminuição do tamanho de partícula apresentou uma diminuição da constante cinética (comparando os Mesh 100 e 200 da TABELA 7), o que não tem sentido físico.

TABELA 8 – RESULTADOS DOS FATORES DE EFETIVIDADE INTERNA.

Mesh	Módulo de Thiele (Φ_i)	Fator de efetividade interna (η)
100	0,452	0,9866
170	0,271	0,9951
200	-	-

FONTE: a autora (2019).

Nota-se que todos os valores obtidos de “ η ” são maiores que 0,95. Isso comprova que a difusão interna não afeta de forma significativa a taxa de reação de hidratação do ácido fumárico, como era esperado após análise dos valores de conversão apresentados na TABELA 5. Por essa razão apenas a cinética de superfície foi levada em conta na obtenção da expressão da taxa da reação catalítica.

4.2 SISTEMA NÃO-CATALÍTICO

A TABELA 9 apresenta o resultado de concentração dos compostos de interesse e valores de conversão de ácido fumárico referentes a todos os pontos experimentais coletados.

TABELA 9 - PERFIS DE CONCENTRAÇÃO E CONVERSÃO DE F DOS EXPERIMENTOS SEM CATALISADOR.

448 K				
Tempo (min)	[F] (mol/L)	[M] (mol/L)	[Mx] (mol/L)	X_F
0	2,63 x 10 ⁻²	n.d.	n.d.	0%
30	2,61 x 10 ⁻²	1,08 x 10 ⁻³	2,75 x 10 ⁻⁵	0,9%
60	2,58 x 10 ⁻²	1,11 x 10 ⁻³	6,06 x 10 ⁻⁵	1,8%
120	2,50 x 10 ⁻²	1,38 x 10 ⁻³	1,03 x 10 ⁻⁴	5,1%
240	2,47 x 10 ⁻²	2,00 x 10 ⁻³	1,81 x 10 ⁻⁴	6,1%
420	2,43 x 10 ⁻²	3,66 x 10 ⁻³	2,51 x 10 ⁻⁴	7,7%
600	2,33 x 10 ⁻²	4,61 x 10 ⁻³	2,83 x 10 ⁻⁴	11,4%
463 K				
Tempo (min)	[F] (mol/L)	[M] (mol/L)	[Mx] (mol/L)	X_F
0	2,64 x 10 ⁻²	n.d.	n.d.	0,0%
60	2,46 x 10 ⁻²	1,82 x 10 ⁻³	1,12 x 10 ⁻⁴	6,7%
120	2,38 x 10 ⁻²	2,46 x 10 ⁻³	1,64 x 10 ⁻⁴	9,7%
240	2,34 x 10 ⁻²	4,33 x 10 ⁻³	3,00 x 10 ⁻⁴	11,2%
420	2,14 x 10 ⁻²	8,39 x 10 ⁻³	4,46 x 10 ⁻⁴	18,7%
600	2,13 x 10 ⁻²	1,21 x 10 ⁻²	6,15 x 10 ⁻⁴	19,4%
478 K				
Tempo (min)	[F]_{média} (mol/L) Desvio padrão	[M]_{média} (mol/L) Desvio padrão	[Mx]_{média} (mol/L) Desvio padrão	X_{Fmédia} Desvio padrão
0*	2,49 x 10 ⁻² 0,039 x 10 ⁻²	n.d.	n.d.	0,0% 0
30*	2,36 x 10 ⁻² 0,0040 x 10 ⁻²	1,90 x 10 ⁻³ 0,35 x 10 ⁻³	1,22 x 10 ⁻⁴ 0,38 x 10 ⁻⁴	5,1% 0,013
60*	2,34 x 10 ⁻² 0,0023 x 10 ⁻²	3,01 x 10 ⁻³ 0,99 x 10 ⁻³	2,11 x 10 ⁻⁴ 0,65 x 10 ⁻⁴	5,7% 0,014
478 K				
Tempo (min)	[F]_{média} (mol/L) Desvio padrão	[M]_{média} (mol/L) Desvio padrão	[Mx]_{média} (mol/L) Desvio padrão	X_{Fmédia} Desvio padrão
120*	2,24 x 10 ⁻² 0,0055 x 10 ⁻²	4,36 x 10 ⁻³ 0,36 x 10 ⁻³	3,14 x 10 ⁻⁴ 0,48 x 10 ⁻⁴	10,1% 0,016
240*	1,92 x 10 ⁻² 0,00085 x 10 ⁻²	6,59 x 10 ⁻³ 0,13 x 10 ⁻³	4,45 x 10 ⁻⁴ 0,10 x 10 ⁻⁴	23,0% 0,012
360*	1,71 x 10 ⁻² 0,0028 x 10 ⁻²	9,10 x 10 ⁻³ 0,018 x 10 ⁻³	5,68 x 10 ⁻⁴ 0,77 x 10 ⁻⁴	31,2% 0,012
493 K				
Tempo (min)	[F] (mol/L)	[M] (mol/L)	[Mx] (mol/L)	X_F
0	2,63 x 10 ⁻²	n.d.	n.d.	0,0%
30	2,31 x 10 ⁻²	2,78 x 10 ⁻³	1,77 x 10 ⁻⁴	12,2%
60	2,18 x 10 ⁻²	4,00 x 10 ⁻³	2,89 x 10 ⁻⁴	17,1%
120	1,93 x 10 ⁻²	7,13 x 10 ⁻³	5,32 x 10 ⁻⁴	26,7%
240	1,63 x 10 ⁻²	1,18 x 10 ⁻²	1,00 x 10 ⁻³	37,9%
360	1,23 x 10 ⁻²	1,28 x 10 ⁻²	1,21 x 10 ⁻³	53,4%

FONTE: a autora (2019).

Legenda: * - análises no UPLC feitas em duplicata; n.d. – não detectado.

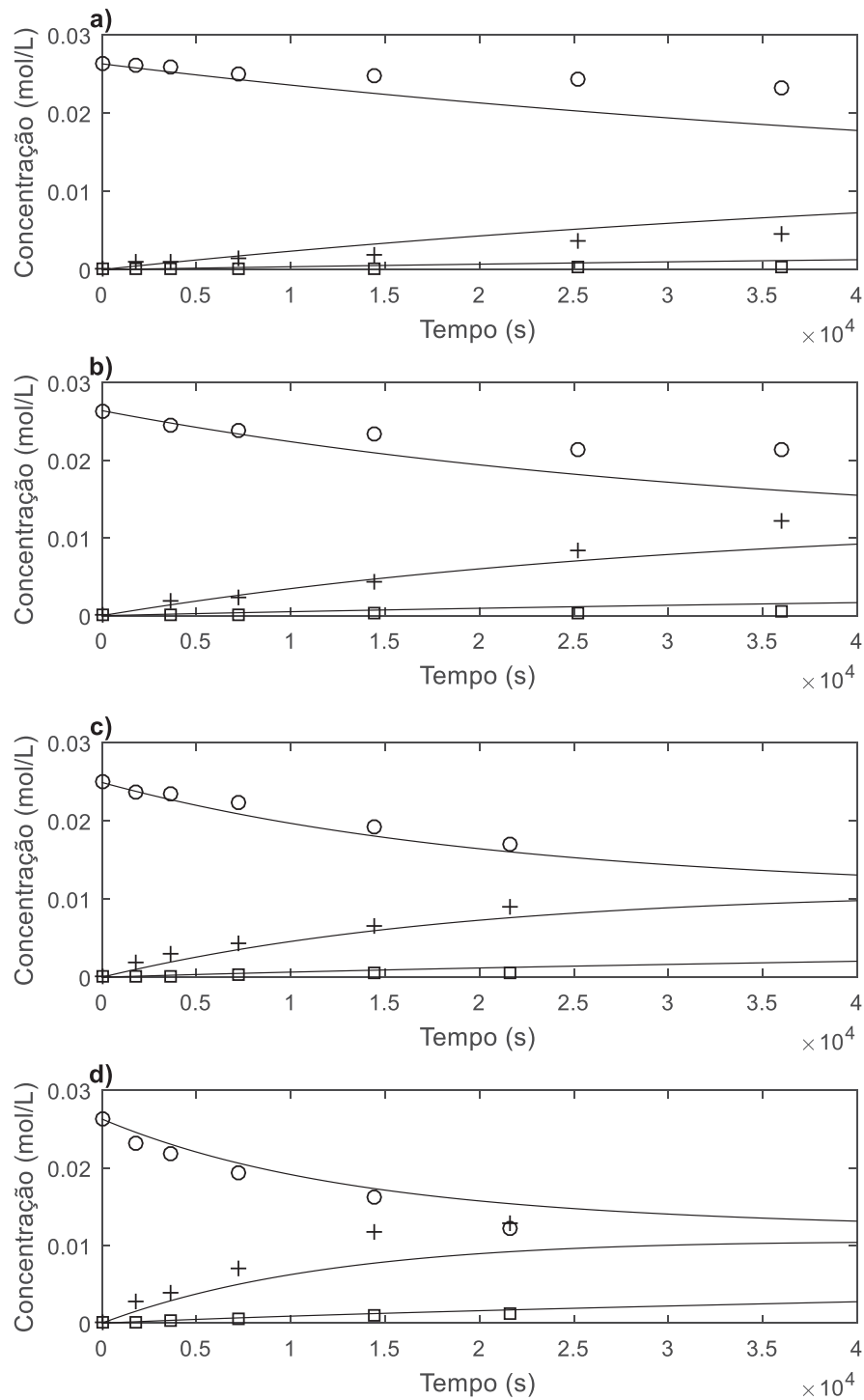
Os perfis de concentração de ácido fumárico, málico e maleico para todas as temperaturas podem ser observados na FIGURA 8. O modelo cinético utilizada para gerar as concentrações calculadas é o sistema composto pelas equações 116 a 118, já deduzidas anteriormente.

$$\frac{dC_F}{dt} = k'_1 \left(\frac{C_M}{K_1} - C_F \right) + k_2 \left(\frac{C_{Mx}}{K_2} - C_F \right) \quad (53)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = k'_1 \left(C_F - \frac{C_M}{K_1} \right) \quad (54)$$

$$\frac{dC_{Mx}}{dt} = k_2 \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right) \quad (55)$$

FIGURA 8 – PERFIS DE CONCENTRAÇÃO EXPERIMENTAIS E CALCULADOS DOS COMPOSTOS DE INTERESSE PARA O SISTEMA NÃO-CATALÍTICO.



FONTE: a autora (2019).

Legenda: **a)** experimentos a 448 K; **b)** experimentos a 463 K; **c)** experimentos a 478 K; **d)** experimentos a 493 K; \circ ácido fumárico; $+$ ácido málico; \square – ácido maleico.

Os parâmetros do modelo encontrados através do ajuste no Matlab® são apresentados na TABELA 10. O critério de parada da otimização foi o menor valor possível da função objetivo. Os parâmetros de equilíbrio K_i e ΔH_i^0 foram ajustados novamente com os dados experimentais obtidos nesse trabalho. Isso porque pequenas variações desses parâmetros acarretam grandes mudanças no valor de K , fazendo com que um novo ajuste seja necessário para representar corretamente as mudanças do perfil de concentrações (ORTIZ et al., 2017a).

TABELA 10 – PARÂMETROS OBTIDOS PARA O SISTEMA NÃO-CATALÍTICO.

$k_{1,0} (M^{-1}s^{-1})$	10,62	$k_{2,0} (s^{-1})$	0,103
$Ea1/R (K)$	6225	$Ea2/R (K)$	4996
$K_{1,298} (M^{-1})$	19,83	$K_{2,298} (-)$	$5,05 \times 10^{-4}$
$\Delta H_{1,298}^0/R (K)$	-2400	$\Delta H_{2,298}^0/R (K)$	$2,56 \times 10^4$

FONTE: a autora (2019).

A FIGURA 8 permite observar que o modelo cinético proposto ajustou satisfatoriamente os pontos experimentais obtidos, prevendo a tendência da reação em todas as temperaturas (especialmente nas mais elevadas). Também é interessante ressaltar que os parâmetros encontrados estão bastante próximos daqueles obtidos por Mattar Knesebeck et al. (2018), que podem ser observados na TABELA 11.

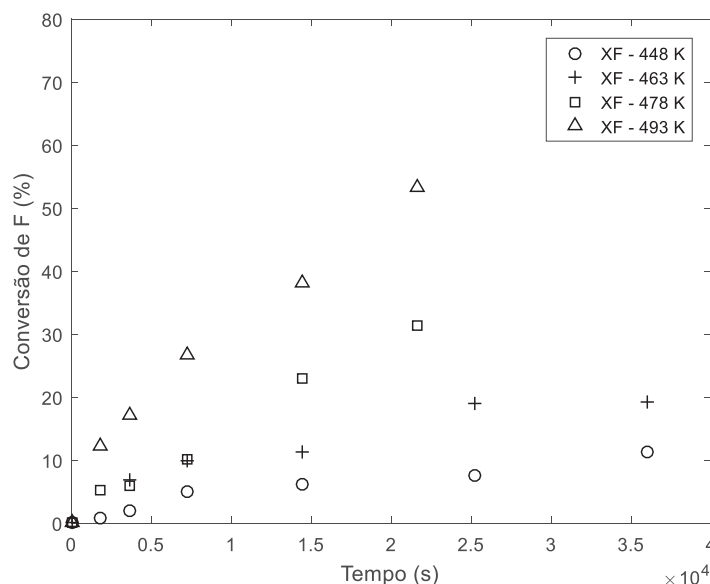
TABELA 11 – PARÂMETROS DO SISTEMA NÃO-CATALÍTICO OBTIDOS DA LITERATURA.

$k_{1,0} (M^{-1}s^{-1})$	16,2	$k_{2,0} (s^{-1})$	0,108
$Ea1/R (K)$	8331	$Ea2/R (K)$	5070
$K_{1,298} (M^{-1})$	1,013	$K_{2,298} (-)$	$3,50 \times 10^{-4}$
$\Delta H_{1,298}^0/R (K)$	-2407	$\Delta H_{2,298}^0/R (K)$	$3,40 \times 10^3$

FONTE: adaptado de Mattar Knesebeck et al., (2018).

Na FIGURA 9 todos os valores de conversão de ácido fumárico nas quatro temperaturas avaliadas estão plotadas juntas para uma melhor visualização.

FIGURA 9 – VALORES DE CONVERSÃO DE F SEM CATALISADOR EM TODAS AS TEMPERATURAS.



FONTE: a autora (2019).

Podemos perceber que a conversão de ácido fumárico manteve a tendência esperada, ou seja, quanto maior foi a temperatura de reação maior foi a conversão obtida. Embora no início da curva a diferença observada não seja tão significativa (principalmente nas curvas de 463 e 478 K), à medida que o tempo de reação aumenta, maior é o ganho de conversão em temperaturas mais altas. Com 600 min de reação a 463 K o máximo de conversão alcançada foi de 19,4%, enquanto a 493 K com 360 min alcançou-se 53,4%. Ou seja, com o aumento de 30 K em uma reação 240 min mais rápida foi obtida uma conversão 175% maior.

Entretanto, de modo geral os valores alcançados apenas pela conversão térmica do ácido fumárico são baixos, sendo necessários 360 min a 493 K para alcançar uma conversão próxima de 50%, tornando pouco atrativa sua aplicação comercial. Dessa forma, a investigação de uso de um catalisador para acelerar as reações é justificado.

4.3 SISTEMA CATALÍTICO

O ajuste do modelo cinético foi feito no Matlab® para cada hipótese de mecanismo controlador apresentadas no QUADRO 5. Espera-se que os calores de adsorção de ácido fumárico e málico ($\Delta H_{i,298}^0/R$) sejam da mesma magnitude que o esperado para calores de reação química (~ 2530 a 75800 K) (SMITH, 1970). Portanto, essa faixa foi utilizada para delimitar a busca por esses parâmetros. Para minimização da função objetivo foi utilizado o método estocástico baseado em população *Particle Swarm*, similar a um algoritmo genético.

Na TABELA 12 são mostrados os valores das constantes encontradas para cada hipótese. O subíndice 1 e 2 nos fatores pré-exponenciais e energias de ativação representam a etapa controladora assumida para a reação de hidratação (R1) e isomerização (R²) para cada caso.

TABELA 12 – PARÂMETROS DO MODELO CATALÍTICO PARA TODOS OS CASOS AVALIADOS.

	Caso I	Caso II	Caso III	Caso IV
$k_{1,0} (m^3 kg^{-1} s^{-1})$	0,475	17,40	55,28	0,01
$E_{a,1} (K^{-1})$	4300	6217	1630	6733
$k_{2,0} (m^3 kg^{-1} s^{-1})$	3,36	6,65	15,10	$8,71 \times 10^{-4}$
$E_{a,2} (K^{-1})$	9178	11867	11999	8222
$K_{F,298} (M^{-1})$	2127	2166	2123	2200
$\Delta H_{F,298}^0 / R (K^{-1})$	-3012	-3018	-3399	-3212
$K_{W,298} (M^{-1})$	$3,77 \times 10^5$	$3,97 \times 10^5$	445871	$4,37 \times 10^5$
$\Delta H_{W,298}^0 / R (K^{-1})$	-9996	-10788	-12301	-6186
$K_{M,298} (M^{-1})$	$5,24 \times 10^5$	$5,53 \times 10^5$	$5,25 \times 10^5$	$5,00 \times 10^5$
$\Delta H_{M,298}^0 / R (K^{-1})$	-2507	-2646	-2799	-2800
$K_{Mx,298} (M^{-1})$	274	241	280	200
$\Delta H_{Mx,298}^0 / R (K^{-1})$	-3562	-3648	-5583	5009

TABELA 12 – PARÂMETROS DO MODELO CATALÍTICO PARA TODOS OS CASOS AVALIADOS (CONTINUAÇÃO).

	Caso V	Caso VI	Caso VII	Caso VIII
$k_{1,0} (m^3 kg^{-1} s^{-1})$	0,986	0,0475	8,79	79,97
$E_{a,1} (K^{-1})$	8953	10195	7193	8309
$k_{2,0} (m^3 kg^{-1} s^{-1})$	$9,42 \times 10^{-3}$	0,699	0,0216	$3,01 \times 10^{-3}$
$E_{a,2} (K^{-1})$	9400	8005	9707	9999
$K_{F,298} (M^{-1})$	2390	2123	2460	2248
$\Delta H_{F,298}^0 / R (K^{-1})$	-3301	-3399	-3004	-3001
$K_{W,298} (M^{-1})$	$3,98 \times 10^5$	$3,15 \times 10^5$	$4,99 \times 10^5$	$5,00 \times 10^5$
$\Delta H_{W,298}^0 / R (K^{-1})$	-17239	-17876	-9403	-9701
$K_{M,298} (M^{-1})$	$5,60 \times 10^5$	$5,37 \times 10^5$	$5,14 \times 10^5$	$5,00 \times 10^{-5}$
$\Delta H_{M,298}^0 / R (K^{-1})$	-2787	-2156	-2685	-2799
$K_{Mx,298} (M^{-1})$	235	250	279	203
$\Delta H_{Mx,298}^0 / R (K^{-1})$	-2614	-4615	-3800	-2601

TABELA 12 – PARÂMETROS DO MODELO CATALÍTICO PARA TODOS OS CASOS AVALIADOS (CONTINUAÇÃO).

	Caso IX	Caso X	Caso XI	Caso XII
$k_{1,0} (m^3 kg^{-1} s^{-1})$	0,532	0,973	3,08	9,59
$E_{a,1} (K^{-1})$	3966	4470	4998	3155
$k_{2,0} (m^3 kg^{-1} s^{-1})$	0,478	55,75	53,2	1,27
$E_{a,2} (K^{-1})$	9076	8969	9381	10000
$K_{F,298} (M^{-1})$	2204	2224	2374	2269
$\Delta H_{F,298}^0 / R (K^{-1})$	-3018	-3001	-3062	-3400
$K_{W,298} (M^{-1})$	$4,96 \times 10^5$	$4,29 \times 10^5$	$5,00 \times 10^5$	$3,28 \times 10^5$
$\Delta H_{W,298}^0 / R (K^{-1})$	-13249	-18036	-9000	-15386
$K_{M,298} (M^{-1})$	$5,94 \times 10^{-5}$	$5,89 \times 10^5$	$5,00 \times 10^5$	$5,87 \times 10^5$
$\Delta H_{M,298}^0 / R (K^{-1})$	-2726	-2792	-2637	-2575

	Caso IX	Caso X	Caso XI	Caso XII
$K_{Mx,298} (M^{-1})$	220	237	233	200
$\Delta H_{Mx,298}^0 / R (K^{-1})$	-3545	-4885	-4412	-5000

TABELA 12 – PARÂMETROS DO MODELO CATALÍTICO PARA TODOS OS CASOS AVALIADOS (CONTINUAÇÃO).

	Caso XIII	Caso XIV	Caso XV	Caso XVI	Caso XVII
$k_{1,0} (m^3 kg^{-1} s^{-1})$	$1,50 \times 10^3$	$1,00 \times 10^2$	0,442	0,999	49,90
$E_{a,1} (K^{-1})$	8712	8521	3056	9078	10924
$k_{2,0} (m^3 kg^{-1} s^{-1})$	0,0100	0,0100	18,9	15,79	50,00
$E_{a,2} (K^{-1})$	10255	9795	10278	11757	14888
$K_{F,298} (M^{-1})$	2454	2011	2329	2500	2500
$\Delta H_{F,298}^0 / R (K^{-1})$	-3076	-3244	-3214	-3000	-3000
$K_{M,298} (M^{-1})$	$5,00 \times 10^5$	$5,00 \times 10^5$	$5,79 \times 10^5$	$5,00 \times 10^5$	$5,00 \times 10^5$
$\Delta H_{M,298}^0 / R (K^{-1})$	-2800	-2800	-2290	-2800	-2800
$K_{Mx,298} (M^{-1})$	254	276	239	244	244
$\Delta H_{Mx,298}^0 / R (K^{-1})$	-2649	-3860	-2687	-5000	-5000

TABELA 12 – PARÂMETROS DO MODELO CATALÍTICO PARA TODOS OS CASOS AVALIADOS (CONTINUAÇÃO).

	Caso XVIII	Caso XIX	Caso XX	Caso XXI
$k_{1,0} (m^3 kg^{-1} s^{-1})$	4,84	8,65	0,126	7,68
$E_{a,1} (K^{-1})$	4032	5342	3400	2158
$k_{2,0} (m^3 kg^{-1} s^{-1})$	34,03	0,738	64,97	7,52
$E_{a,2} (K^{-1})$	12000	9042	9340	10211
$K_{F,298} (M^{-1})$	2470	2398	2037	2000
$\Delta H_{F,298}^0 / R (K^{-1})$	-3043	-3000	-3200	-3344
$K_{M,298} (M^{-1})$	$5,24 \times 10^5$	$5,01 \times 10^5$	$5,20 \times 10^{-5}$	$5,08 \times 10^6$
$\Delta H_{M,298}^0 / R (K^{-1})$	-2533	-2380	-2526	-11118

	Caso XVIII	Caso XIX	Caso XX	Caso XXI
$K_{Mx,298} (M^{-1})$	280	214	267	161
$\Delta H_{Mx,298}^0 / R (K^{-1})$	-5000	-2600	-2884	-3000

FONTE: a autora (2019).

Na TABELA 13 temos os valores calculados de R^2 para as curvas representando a concentração do reagente ácido fumárico em todas as temperaturas.

TABELA 13 – VALORES DE R^2 PARA AS CURVAS DE CONCENTRAÇÃO DE F EM TODAS AS TEMPERATURAS.

	R² (448 K)	R² (463 K)	R² (478 K)	R² (463 K)	R² médio
Caso I	0,3389	0,9680	0,9972	0,9522	0,8141
Caso II	0,3962	0,9701	0,9961	0,9579	0,8301
Caso III	0,2100	0,9432	0,7690	0,7151	0,6593
Caso IV	0,0434	0,9590	0,9973	0,9521	0,7379
Caso V	0,3041	0,9732	0,9980	0,9453	0,8052
Caso VI	0,9137	0,9235	0,7844	0,7144	0,8340
Caso VII	0,2961	0,9625	0,9963	0,9576	0,8032
Caso VIII	0,4192	0,9642	0,9503	0,9713	0,8263
Caso IX	0,9136	0,9235	0,7845	0,7145	0,8340
Caso X	0,2821	0,9662	0,9653	0,8138	0,7568
Caso XI	0,3293	0,9688	0,9661	0,8109	0,7688
Caso XII	0,1587	0,9588	0,7889	0,6908	0,6493
Caso XIII	0,1780	0,9614	0,9931	0,9640	0,7741
Caso XIV	0,1579	0,9605	0,9932	0,9639	0,7689
Caso XV	0,9153	0,9225	0,7845	0,7171	0,8348
Caso XVI	0,1189	0,9492	0,9943	0,9573	0,7549
Caso XVII	0,1080	0,9588	0,9941	0,9631	0,7560
Caso XVIII	0,2525	0,9410	0,7721	0,7189	0,6711
Caso XIX	0,3474	0,9707	0,9654	0,8109	0,7736
Caso XX	0,0668	0,9529	0,9639	0,8184	0,7005
Caso XXI	0,2965	0,9485	0,7268	0,7659	0,6844

FONTE: a autora (2019).

Um ponto importante que fica evidente ao se observar a TABELA 13 é que os modelos cinéticos, de modo geral, não representam satisfatoriamente as reações a 448 K, sendo os valores de R^2 muito baixos. Porém, o ajuste das demais temperaturas é bom, sendo o menor R^2 encontrado 0,6908. Assim, esse critério não pode ser utilizado para descartar nenhuma hipótese de mecanismo e etapa controladora proposta.

Os resultados referentes ao R^2 médio de cada caso demonstrou que todos os modelos foram capazes de se ajustar aos dados experimentais, sendo o menor valor encontrado de 0,6493. Entretanto, nenhum caso apresentou ajuste com R^2 médio extremamente alto (maior que 0,9). Também não é possível afirmar que um caso específico se ajustou melhor aos dados experimentais, pois os valores estão muito próximos entre si. Portanto, o critério de escolha da etapa controladora não foi a qualidade do ajuste do modelo, e sim aquela que é encontrada na literatura para sistemas similares. Neste caso, usualmente a etapa controladora é a reação na superfície, com ambos os reagentes adsorvidos (PANDEY et al., 2018; PANDHARE et al., 2018). Portanto, foi considerado que o caso VIII (reação na superfície para ambas as reações) é a hipótese que melhor descreve esse sistema reacional. A seguir serão apresentados os resultados obtidos nas simulações para esse caso. As reações foram feitas nas mesmas condições que aquelas sem catalisador.

TABELA 14 – PERFIS DE CONCENTRAÇÃO E CONVERSÃO DE F DOS EXPERIMENTOS COM O CATALISADOR MONTMORILONITA K10.

448 K				
Tempo (min)	[F] (mol/L) Desvio padrão	[M] (mol/L) Desvio padrão	[Mx] (mol/L) Desvio padrão	X _F Desvio padrão
0*	$2,47 \times 10^{-2}$ $0,0010 \times 10^{-2}$	n.d.	n.d.	0% 0
60*	$2,32 \times 10^{-2}$ $0,0069 \times 10^{-2}$	$2,26 \times 10^{-3}$ $0,0087 \times 10^{-3}$	$1,61 \times 10^{-4}$ $0,022 \times 10^{-4}$	6,3% 0,0024
120*	$2,31 \times 10^{-2}$ $0,013 \times 10^{-2}$	$3,76 \times 10^{-3}$ $0,24 \times 10^{-3}$	$2,78 \times 10^{-4}$ $0,017 \times 10^{-4}$	6,8% 0,0057
240*	$2,19 \times 10^{-2}$ $0,0035 \times 10^{-2}$	$5,03 \times 10^{-3}$ $0,32 \times 10^{-3}$	$3,70 \times 10^{-4}$ $0,077 \times 10^{-4}$	11,7% 0,0011
420*	$2,04 \times 10^{-2}$ $0,0072 \times 10^{-2}$	$7,30 \times 10^{-3}$ $0,84 \times 10^{-3}$	$4,47 \times 10^{-4}$ $0,12 \times 10^{-4}$	17,6% 0,0026
600*	$1,85 \times 10^{-2}$ $0,016 \times 10^{-2}$	$1,01 \times 10^{-2}$ $0,095 \times 10^{-2}$	$5,07 \times 10^{-4}$ $0,16 \times 10^{-4}$	25,3% 0,0062

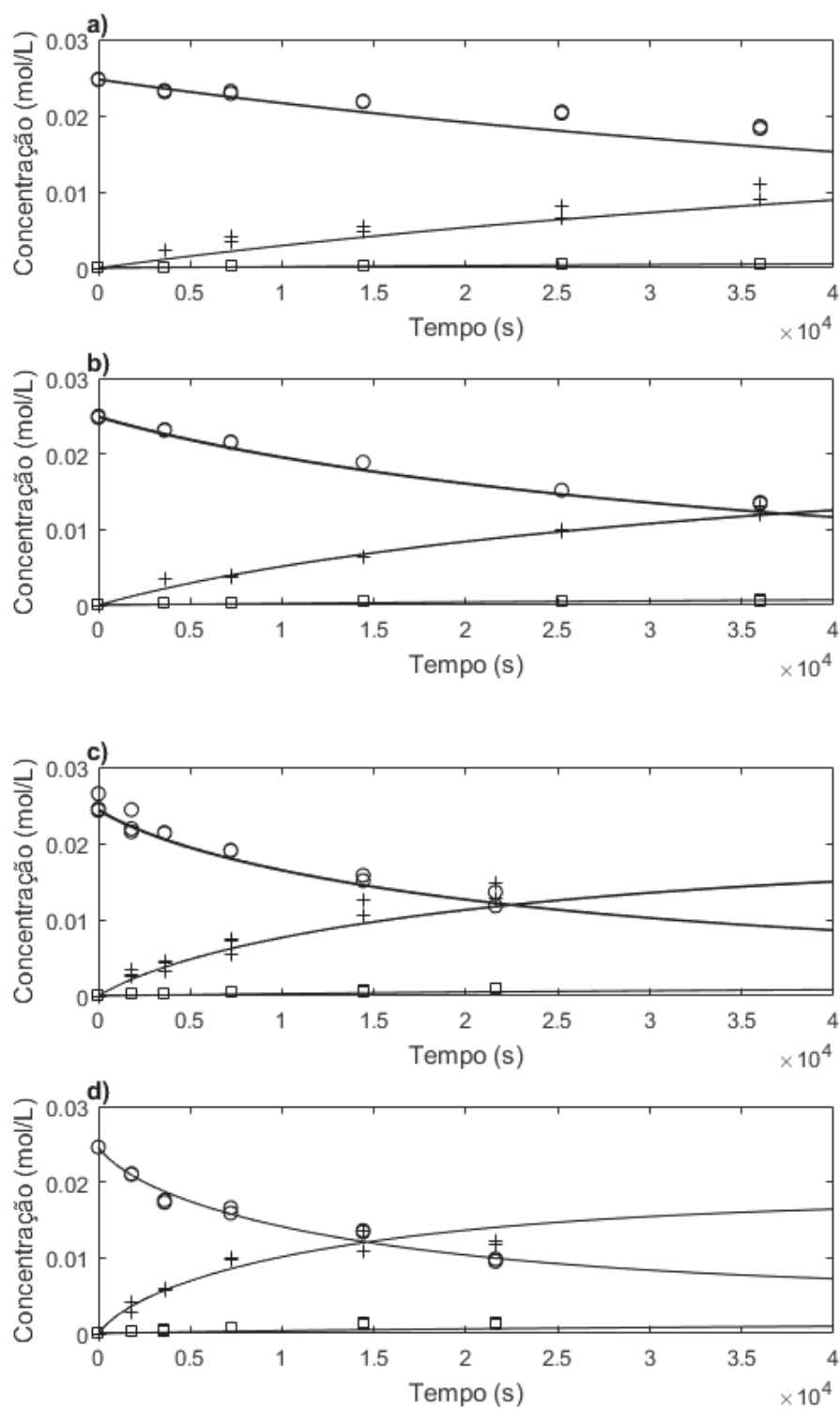
463 K				
Tempo (min)	[F] (mol/L) Desvio padrão	[M] (mol/L) Desvio padrão	[Mx] (mol/L) Desvio padrão	X_F Desvio padrão
0*	2,49 x 10 ⁻² 0,0093 x 10 ⁻²	n.d.	n.d.	0,0% 0
60*	2,31 x 10 ⁻² 0,0032 x 10 ⁻²	3,51 x 10 ⁻³ 0,030 x 10 ⁻³	2,72 x 10 ⁻⁴ 0,13 x 10 ⁻⁴	7,1% 0,0022
120*	2,15 x 10 ⁻² 0,0058 x 10 ⁻²	3,73 x 10 ⁻³ 0,080 x 10 ⁻³	3,46 x 10 ⁻⁴ 0,18 x 10 ⁻⁴	13,6% 0,00090
240*	1,89 x 10 ⁻² 0,0012 x 10 ⁻²	6,32 x 10 ⁻³ 0,018 x 10 ⁻³	4,66 x 10 ⁻⁴ 0,24 x 10 ⁻⁴	24,1% 0,0024
420*	1,52 x 10 ⁻² 0,0028 x 10 ⁻²	9,82 x 10 ⁻³ 0,064 x 10 ⁻³	5,62 x 10 ⁻⁴ 0,28 x 10 ⁻⁴	39,0% 0,0012
600*	1,35 x 10 ⁻² 0,0082 x 10 ⁻²	1,25 x 10 ⁻² 0,050 x 10 ⁻²	6,23 x 10 ⁻⁴ 0,25 x 10 ⁻⁴	45,7% 0,0012
478 K				
Tempo (min)	[F] (mol/L) Desvio padrão	[M] (mol/L) Desvio padrão	[Mx] (mol/L) Desvio padrão	X_F Desvio padrão
0***	2,51 x 10 ⁻² 0,098 x 10 ⁻²	n.d.	n.d.	0% 0
30***	2,26 x 10 ⁻² 0,13 x 10 ⁻²	2,91 x 10 ⁻³ 0,39 x 10 ⁻³	2,27 x 10 ⁻⁴ 0,21 x 10 ⁻⁴	10% 0,019
60***	2,14 x 10 ⁻² 0,0063 x 10 ⁻²	4,11 x 10 ⁻³ 0,58 x 10 ⁻³	3,13 x 10 ⁻⁴ 0,13 x 10 ⁻⁴	15% 0,034
478 K				
Tempo (min)	[F] (mol/L) Desvio padrão	[M] (mol/L) Desvio padrão	[Mx] (mol/L) Desvio padrão	X_F Desvio padrão
120***	1,90 x 10 ⁻² 0,0029 x 10 ⁻²	6,65 x 10 ⁻³ 0,91 x 10 ⁻³	4,55 x 10 ⁻⁴ 0,13 x 10 ⁻⁴	24% 0,030
240**	1,54 x 10 ⁻² 0,036 x 10 ⁻²	1,16 x 10 ⁻² 0,10 x 10 ⁻²	6,94 x 10 ⁻⁴ 0,55 x 10 ⁻⁴	39% 0,041
360**	1,27 x 10 ⁻² 0,089 x 10 ⁻²	1,37 x 10 ⁻² 0,098 x 10 ⁻²	9,85 x 10 ⁻⁴ 0,21 x 10 ⁻⁴	50% 0,057
493 K				
Tempo (min)	[F] (mol/L) Desvio padrão	[M] (mol/L) Desvio padrão	[Mx] (mol/L) Desvio padrão	X_F Desvio padrão
0*	2,46 x 10 ⁻² 0,0035 x 10 ⁻²	n.d.	n.d.	0,0% 0
30*	2,11 x 10 ⁻² 0,0045 x 10 ⁻²	3,39 x 10 ⁻³ 0,65 x 10 ⁻³	3,11 x 10 ⁻⁴ 0,25 x 10 ⁻⁴	14,5% 0,0006
60*	1,74 x 10 ⁻² 0,014 x 10 ⁻²	5,87 x 10 ⁻³ 0,068 x 10 ⁻³	4,23 x 10 ⁻⁴ 0,25 x 10 ⁻⁴	29,2% 0,0047
120*	1,63 x 10 ⁻² 0,037 x 10 ⁻²	9,91 x 10 ⁻³ 0,060 x 10 ⁻³	7,28 x 10 ⁻⁴ 0,36 x 10 ⁻⁴	33,9% 0,016
240*	1,35 x 10 ⁻² 0,012 x 10 ⁻²	1,22 x 10 ⁻² 0,13 x 10 ⁻²	1,26 x 10 ⁻³ 0,072 x 10 ⁻³	45,0% 0,0040
360*	9,68 x 10 ⁻³ 0,16 x 10 ⁻³	1,20 x 10 ⁻² 0,030 x 10 ⁻²	1,25 x 10 ⁻³ 0,068 x 10 ⁻³	60,7% 0,0057

FONTE: a autora (2019).

Legenda: * - análises feitas em duplicata; ** - experimentos feitos em duplicata; *** - experimentos feitos em triplicata; n.d. – não detectado.

A FIGURA 10 apresenta o perfil de concentração dos compostos de interesse para todas as temperaturas avaliadas. As linhas cheias representam o modelo cinético e os símbolos os valores experimentais. Todos os pontos coletados foram utilizados para o ajuste desse modelo, inclusive as duplicatas e triplicatas experimentais realizadas.

FIGURA 10 – PERFIS DE CONCENTRAÇÃO EXPERIMENTAIS E CALCULADOS DOS COMPOSTOS DE INTERESSE PARA O SISTEMA CATALÍTICO.

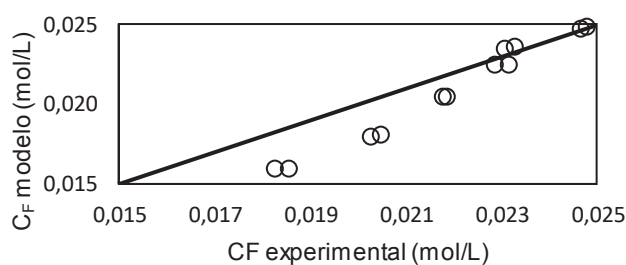


FONTE: a autora, 2018.

Legenda: **a)** experimentos a 448 K; **b)** experimentos a 463 K; **c)** experimentos a 478 K; **d)** experimentos a 493 K; \circ ácido fumárico; $+$ ácido málico; \square ácido maleico.

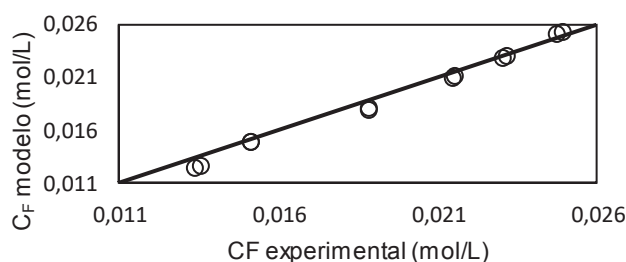
Observando a FIGURA 10 percebe-se que o modelo proposto foi capaz de prever satisfatoriamente a tendência de consumo e produção do reagente e dos produtos. Para melhor avaliar os resultados, foram feitos também gráficos da concentração de ácido fumárico experimental pela calculada pelo modelo, para todas as temperaturas. Os resultados podem ser observados nas FIGURAS 11 a 14.

FIGURA 11 – COMPARAÇÃO CONCENTRAÇÕES DE F A 448 K.



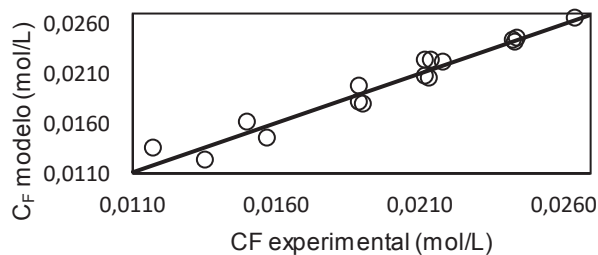
FONTE: a autora (2019).

FIGURA 12 – COMPARAÇÃO CONCENTRAÇÕES DE F A 463 K.



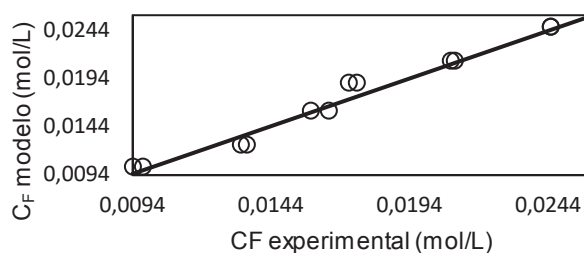
FONTE: a autora (2019).

FIGURA 13 – COMPARAÇÃO CONCENTRAÇÕES DE F A 478 K.



FONTE: a autora (2019).

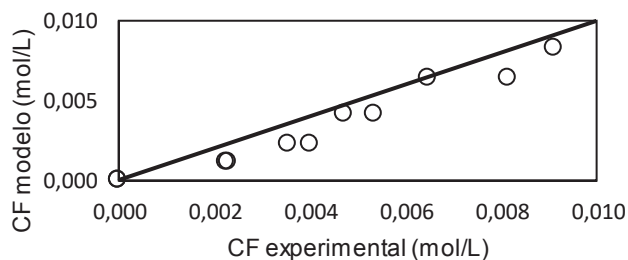
FIGURA 14 – COMPARAÇÃO CONCENTRAÇÕES DE F A 493 K.



FONTE: a autora (2019).

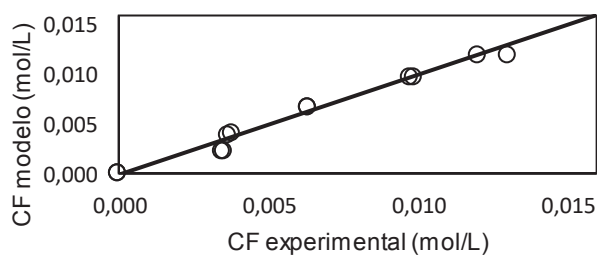
Observando as FIGURAS 11 a 14 é possível notar que o modelo reproduziu muito bem a concentração de ácido fumárico, apresentando um desvio ligeiramente maior apenas na temperatura de 448 K. Também é possível notar nos gráficos uma maior dispersão dos pontos, se afastando da linha de 45° que representa a idealidade, à medida que o tempo de reação aumenta (a concentração diminui). Para uma melhor avaliação foram feitas as curvas relativas às concentrações de ácido málico, representadas nas FIGURAS 15 a 18.

FIGURA 15 – COMPARAÇÃO CONCENTRAÇÕES DE M A 448 K.



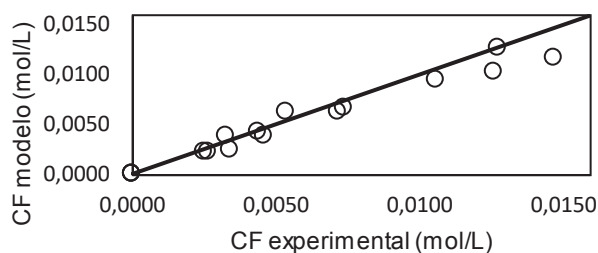
FONTE: a autora (2019).

FIGURA 16 – COMPARAÇÃO CONCENTRAÇÕES DE M A 463 K.



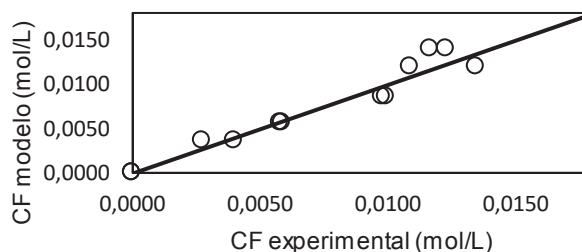
FONTE: a autora (2019).

FIGURA 17 – COMPARAÇÃO CONCENTRAÇÕES DE M A 463 K.



FONTE: a autora (2019).

FIGURA 18 – COMPARAÇÃO CONCENTRAÇÕES DE M A 493 K.

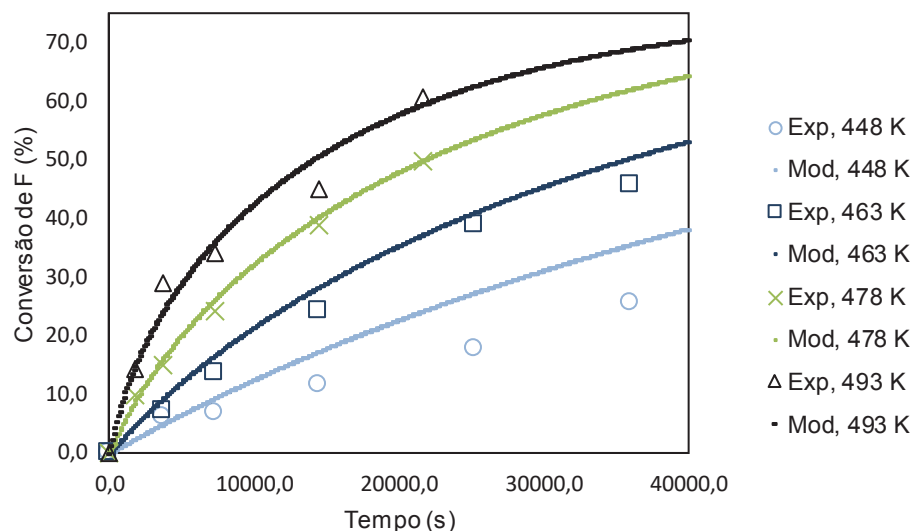


FONTE: a autora (2019).

Como era esperado, pode-se observar que a predição do valor da concentração de ácido málico segue a mesma tendência que a formação de ácido fumárico, ou seja, com maiores desvios da idealidade na temperatura de 448 K. Dessa forma, observando as FIGURAS 11 a 18 é possível concluir que os resultados obtidos são coerentes entre si. Para melhorar o ajuste do modelo seriam necessários mais ensaios em outras temperaturas, o que permanece como sugestão para trabalhos futuros.

Com todos os resultados é possível plotar um gráfico com os valores de conversão para analisar a influência da temperatura e a qualidade do ajuste do modelo.

FIGURA 19 - CONVERSÃO DE F EXPERIMENTAL E CALCULADA PARA O SISTEMA CATALÍTICO.



FONTE: a autora (2019).

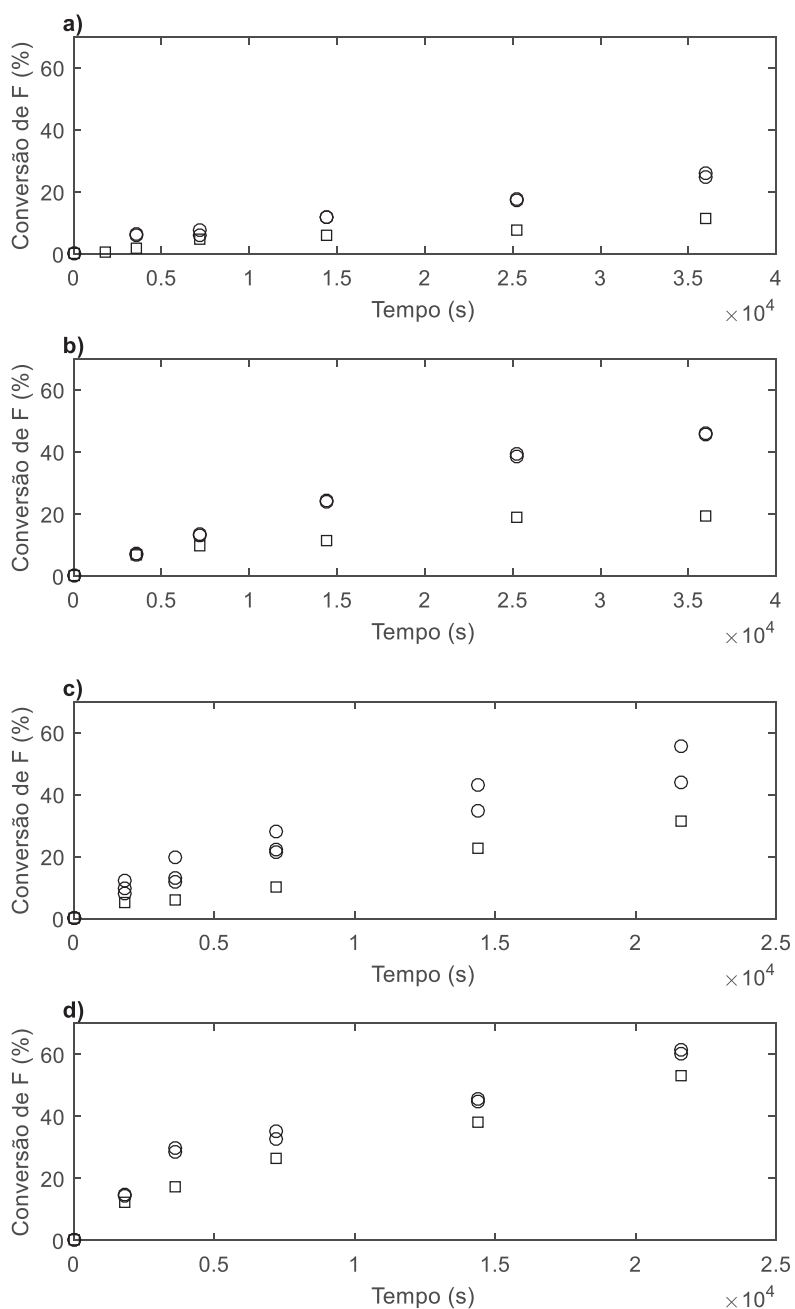
É possível observar que, como era esperado, a temperatura apresenta uma grande influência na conversão de ácido fumárico, sendo os maiores valores referentes aos experimentos a 493 K. Também nota-se que o modelo foi capaz de se ajustar bem aos pontos experimentais, apresentando desvios maiores apenas na menor temperatura de reação (448 K). Esse resultado já era esperado, visto que o maior desvio nos valores calculados de ácido fumárico nessa condição (FIGURA 11).

O próximo passo consiste em avaliar qual a influência do catalisador no sistema, em comparação ao sistema não-catalítico, o que será feito na seção a seguir.

4.4 AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO CATALISADOR NO SISTEMA

Inicialmente é de interesse avaliar se houve ganho de conversão quando se adicionou o catalisador *montmorilonita K10* ao sistema reacional. Na FIGURA 20 são apresentados os valores de conversão de ácido fumárico das reações com e sem catalisador em todas as temperaturas avaliadas.

FIGURA 20 – CONVERSÃO CATALÍTICA E NÃO-CATALÍTICA DE F.



FONTE: a autora (2019).

Legenda: **a)** experimentos a 448 K; **b)** experimentos a 463 K; **c)** experimentos a 478 K; **d)** experimentos a 493 K; \circ conversão catalítica de F; \square conversão não-catalítica de F.

É possível notar que a tendência de aumento da conversão com a temperatura foi seguida. Como esperado, maiores temperaturas de reação resultaram em maiores conversões de ácido fumárico, alcançando o máximo de 60,7% com 360 min de reação catalisada por *K10* a 493 K. A conversão de 25% pode ser utilizada para

exemplificação: é resultado de 600 min de reação a 448 K, 240 min a 463 K, 120 min a 478 K e menos de 60 min a 493 K.

Também é possível notar que a presença do catalisador aumentou a conversão do reagente em todos os casos, o que comprova a atividade catalítica da *montmorilonita K10* nesse sistema. Ao comparar os valores de conversão catalítica e não-catalítica da TABELA 9 e TABELA 14 nota-se que, por exemplo, a 493 K para alcançar uma conversão próxima de 29% são necessários 120 min para o sistema não-catalítico e apenas 60 min para o catalítico. Ou seja, com a adição da *montmorilonita K10* é possível diminuir pela metade o tempo necessário para alcançar determinadas conversões. Porém, em maiores tempos de reação a conversão catalítica se aproxima da não-catalítica, ou seja, a temperatura elevada é suficiente para que a reação se aproxime do equilíbrio mesmo sem o catalisador. Isso indica que há um ponto ótimo relacionando quantidade de *montmorilonita K10* e temperatura de reação. Entretanto, não é possível chegar a nenhuma conclusão sobre quais seriam as condições ótimas de processo, pois seria necessária uma análise de viabilidade levando em conta fatores como preço do reagente, tamanho dos equipamentos, gasto com utilidades, custos com separação do subproduto, entre outros.

Ao comparar os resultados com os reportados na literatura atual (ORTIZ et al., 2017b), observa-se uma menor conversão alcançada com a utilização da *K10* em relação ao HCl como catalisador (TABELA 15). Porém, devem ser levadas em conta as vantagens do catalisador sólido, que é mais facilmente separado do processo e reutilizado. Além disso, foi usada uma quantidade pequena de *montmorilonita K10* e comprovou-se nos resultados anteriores que maiores quantidades de catalisador acarretam maiores conversões de ácido fumárico.

TABELA 15 - COMPARAÇÃO CONVERSÕES DE F COM *K10* E HCl.

Tempertura (K)	Tempo (min)	X _F (HCl)*	X _F (<i>K10</i>)
463	120	74%	13,6%
478	90	67%	20% (aproximadamente)

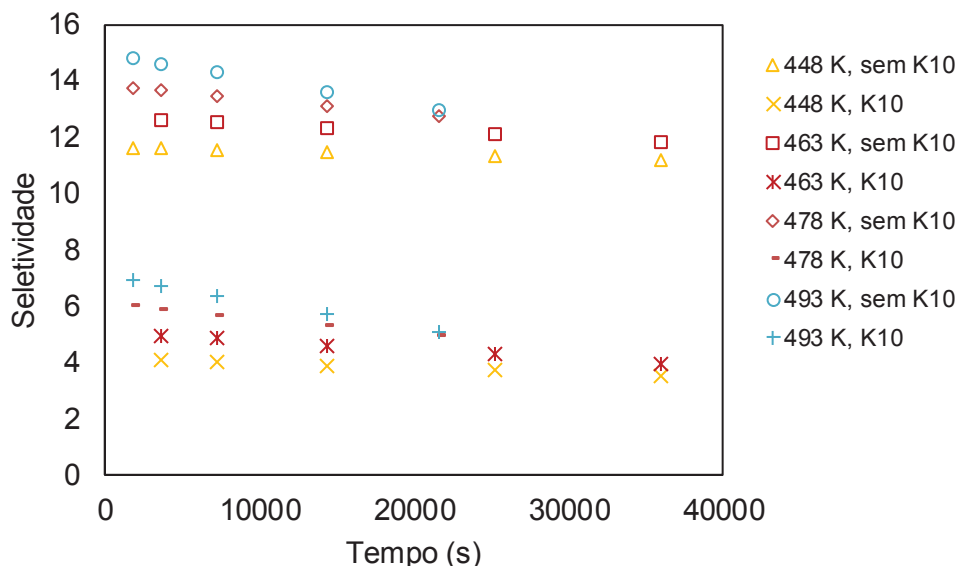
FONTE: a autora (2019) e Ortiz et al., (2017b).

Legenda: * - dados obtidos de Ortiz et al., (2017b).

Outro fator importante a ser levado em conta é a seletividade da reação para formação de ácido málico com a adição do catalisador. Esses resultados podem ser

observados na FIGURA 21, na qual estão presentes os valores de seletividade do sistema catalítico e não-catalítico para todas as temperaturas avaliadas.

FIGURA 21 – SELETIVIDADE DA REAÇÃO CATALISADA E NÃO-CATALISADA.



FONTE: a autora (2019).

A análise da FIGURA 21 evidencia que a tendência do catalisador *montmorilonita K10* é diminuir a seletividade da reação para todas as temperaturas. O maior valor de conversão obtido com *K10* foi de aproximadamente 7, enquanto sem *K10* o menor valor obtido foi aproximadamente 12. Dessa forma, uma análise mais profunda teria que ser realizada para concluir se o ganho de conversão com a utilização do catalisador compensaria a perda de seletividade. Observa-se também que maiores temperaturas geram maior seletividade para a formação de ácido málico, independentemente do uso ou não da *montmorilonita K10*. Ou seja, comparando a FIGURA 20 e FIGURA 21 é possível concluir que o aumento da temperatura gera um ganho na conversão sem diminuição da seletividade.

4.5 REGENERAÇÃO DA MONTMORILONITA K10

A fim de avaliar a atividade do catalisador *montmorilonita K10* com vários ciclos de uso, ele foi regenerado a duas temperaturas após cada reação e reutilizado

novamente. Todas as reações foram realizadas a 478 K, 300 rpm e 4,7% em massa de catalisador. Os resultados obtidos podem ser observados na TABELA 16 e TABELA 17.

TABELA 16 – RESULTADOS REGENERAÇÃO MONTMORILONITA K10 A 70 °C.

Primeira regeneração – 343 K				
Tempo reação (min)	[F] (mol/L) Desvio padrão	[M] (mol/L) Desvio padrão	[Mx] (mol/L) Desvio padrão	X_F (%) Desvio padrão
0*	2,46 x 10 ⁻² 0,019 x 10 ⁻²	n.d.	n.d.	0% 0
120*	1,90 x 10 ⁻² 0,0019 x 10 ⁻²	7,13 x 10 ⁻³ 1,12 x 10 ⁻³	4,47 x 10 ⁻⁴ 0,68 x 10 ⁻⁴	21,9% 0,00079
240*	1,60 x 10 ⁻² 0,00055 x 10 ⁻²	1,12 x 10 ⁻² 0,11 x 10 ⁻²	6,31 x 10 ⁻⁴ 0,14 x 10 ⁻⁴	34,9% 0,0054
Segunda regeneração – 343 K				
Tempo reação (min)	[F] (mol/L)	[M] (mol/L)	[Mx] (mol/L)	X_F (%)
0	2,44 x 10 ⁻²	n.d.	n.d.	0%
120	1,49 x 10 ⁻²	1,09 x 10 ⁻²	8, x 10 ⁻⁴	38,9%
240	1,66 x 10 ⁻²	1,22 x 10 ⁻²	7,54 x 10 ⁻⁴	31,9%
Terceira regeneração – 343 K				
Tempo reação (min)	[F] (mol/L)	[M] (mol/L)	[Mx] (mol/L)	X_F (%)
0	2,36 x 10 ⁻²	n.d.	n.d.	0%
120	1,77 x 10 ⁻²	6,81 x 10 ⁻³	5,52 x 10 ⁻⁴	25,0%
240	1,32 x 10 ⁻²	1,15 x 10 ⁻²	8,87 x 10 ⁻⁴	44,0%

FONTE: a autora (2019).

Legenda: n.d. – não detectado.

TABELA 17 – RESULTADOS REGENERAÇÃO MONTMORILONITA K10 A 100 °C.

Primeira regeneração – 373 K				
Tempo reação (min)	[F] (mol/L) Desvio padrão	[M] (mol/L) Desvio padrão	[Mx] (mol/L) Desvio padrão	X_F (%) Desvio padrão
0*	2,46 x 10 ⁻² 0,019 x 10 ⁻²	n.d.	n.d.	0% 0
120*	1,94 x 10 ⁻² 0,0035 x 10 ⁻²	8,20 x 10 ⁻³ 0,096 x 10 ⁻³	4,69 x 10 ⁻⁴ 0,025 x 10 ⁻⁴	20,4% 0,0014
240*	1,64 x 10 ⁻² 0,068 x 10 ⁻²	1,28 x 10 ⁻² 0,035 x 10 ⁻²	6,66 x 10 ⁻⁴ 0,082 x 10 ⁻⁴	33,8% 0,026
Segunda regeneração – 373 K				
Tempo reação (min)	[F] (mol/L)	[M] (mol/L)	[Mx] (mol/L)	X_F (%)
0	2,44 x 10 ⁻²	n.d.	n.d.	0,0%
120	1,88 x 10 ⁻²	5,86 x 10 ⁻³	4,14 x 10 ⁻⁴	23,0%
240	1,58 x 10 ⁻²	1,30 x 10 ⁻²	5,72 x 10 ⁻⁴	35,4%

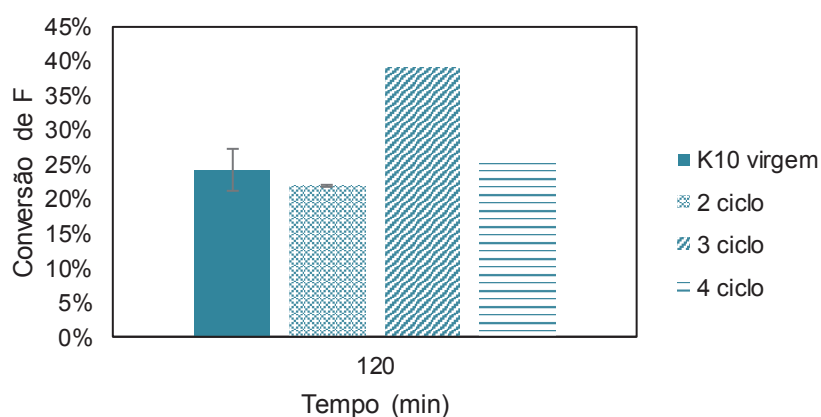
Terceira regeneração – 373 K				
Tempo reação (min)	[F] (mol/L)	[M] (mol/L)	[Mx] (mol/L)	X _F (%)
0	$2,36 \times 10^{-2}$	n.d.	n.d.	0,0%
120	$1,79 \times 10^{-2}$	$6,70 \times 10^{-3}$	$4,84 \times 10^{-4}$	24,2%
240	$1,43 \times 10^{-2}$	$1,12 \times 10^{-2}$	$6,67 \times 10^{-4}$	39,4%

FONTE: a autora (2019).

Legenda: n.d. – não detectado.

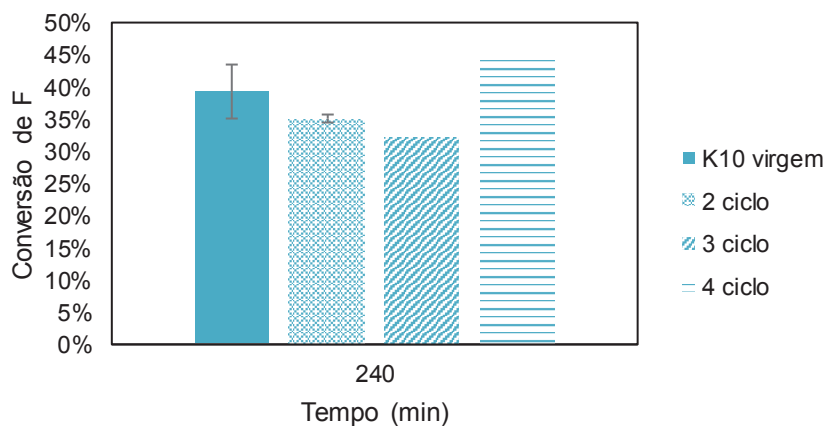
Com os resultados obtidos é possível plotar gráficos para facilitar a visualização. Inicialmente serão avaliados os resultados referentes à regeneração a 343 K da *montmorilonita K10*.

FIGURA 22 – REGENERAÇÃO DO CATALISADOR A 343 K E 120 MIN DE REAÇÃO.



FONTE: a autora (2019).

FIGURA 23 – REGENERAÇÃO DO CATALISADOR A 343 K C E 240 MIN DE REAÇÃO.

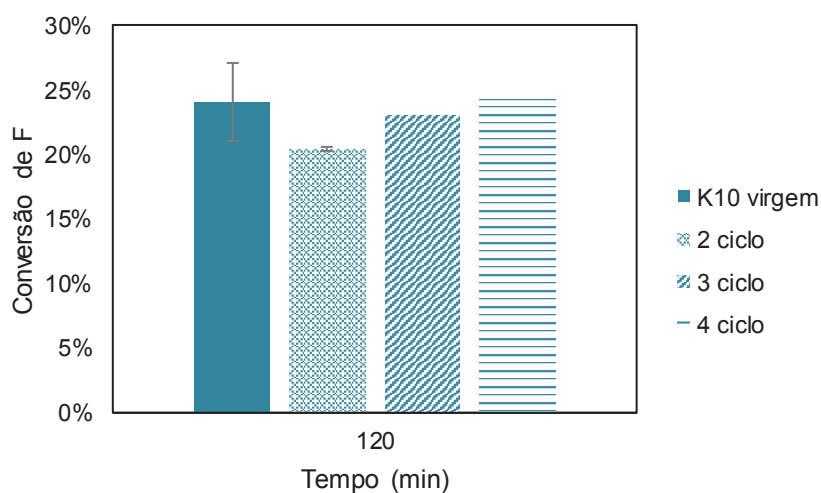


FONTE: a autora (2019).

A análise da FIGURA 22 evidencia que o resultado referente ao 3º ciclo de utilização da *K10* com regeneração a 343 K e 120 min de reação fugiu muito da tendência esperada e apresentou uma conversão muito mais elevada, indicando que pode ter havido alguma interferência no experimento. Já os outros resultados da FIGURA 22 e FIGURA 23 foram próximos da conversão obtida pelo catalisador virgem, indicando que a regeneração da *montmorilonita K10* a 343 K não gera uma grande perda de atividade catalítica.

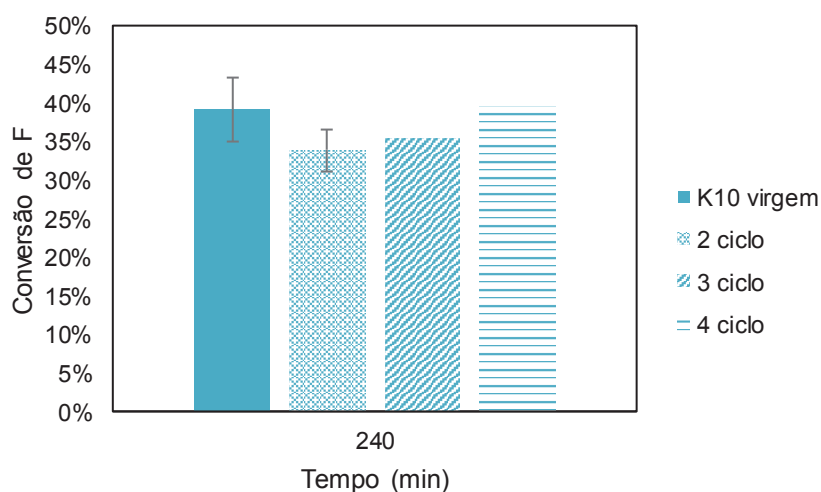
É possível também analisar os valores resultantes da regeneração a 373 K do catalisador.

FIGURA 24 – REGENERAÇÃO DO CATALISADOR A 373 K E 120 MIN DE REAÇÃO.



FONTE: a autora (2019).

FIGURA 25 – REGENERAÇÃO DO CATALISADOR A 373 K E 240 MIN DE REAÇÃO.

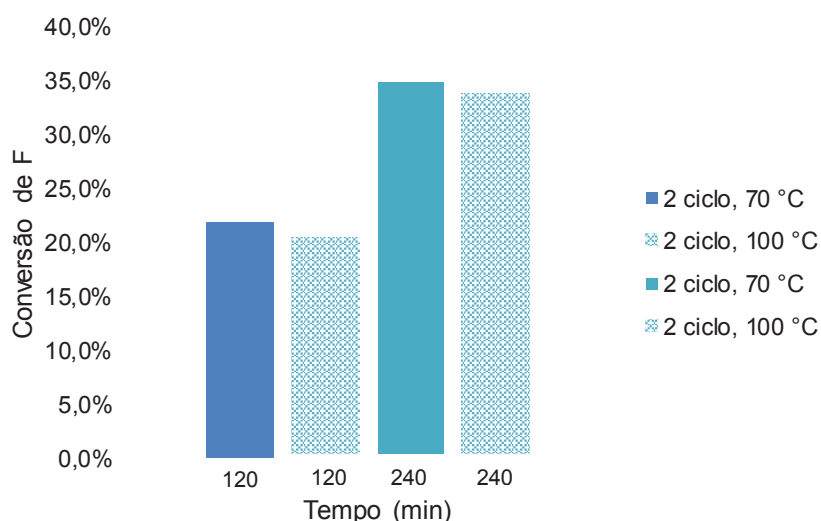


FONTE: a autora (2019).

A análise da FIGURA 24 e FIGURA 25 apresenta o mesmo resultado que os das figuras anteriores, sem grandes diferenças no valor de conversão de ácido fumárico nos diversos ciclos de reutilização do catalisador. Ou seja, a regeneração a 373 K também não acarreta em perda significativa da atividade catalítica da *montmorilonita K10*.

Finalmente, é interessante analisar quais as diferenças entre a regeneração a 343 K e 373 K. Para isso, foi plotado um gráfico comparando os resultados do 2º ciclo de utilização da K10 com os dois métodos de regeneração. O resultado pode ser observado na FIGURA 26.

FIGURA 26 - COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE REGENERAÇÃO.



FONTE: a autora (2019).

Observa-se que quase não há diferença nos valores de conversão de ácido fumárico com os dois métodos de regeneração do catalisador, indicando que essas faixas de temperaturas não afetam a atividade da *montmorilonita K10*.

Portanto, conclui-se que o catalisador estudado não apresenta perda significativa de atividade com 4 ciclos de reutilização e que sua regeneração é independente da temperatura empregada quando se trabalha na faixa de 343 K a 373 K.

5 CONCLUSÕES

Os testes preliminares realizados demonstram que diferentes velocidades de agitação do reator não interferem significativamente na conversão catalítica de ácido fumárico. Já a quantidade de catalisador tem um efeito mais acentuado no valor da conversão final nas condições testadas, dado o aumento esperado de disponibilidade de sítios ativos. No entanto, o ganho na conversão não é apreciável o bastante para justificar o gasto adicional com o catalisador *montmorilonita K10*, uma vez que 4,7% em massa se demonstrou suficiente para a realização das análises propostas por este trabalho.

Em contraste, os valores de conversão se mantiveram praticamente inalterados apesar da mudança no tamanho de partícula de catalisador. Essa conclusão foi corroborada pelo cálculo dos coeficientes de efetividade interna (η), que indicaram que a difusão interna nos poros do catalisador não era determinante para a taxa da reação. Dessa forma, o modelo cinético da catálise heterogênea foi desenvolvido considerando apenas as etapas relativas à cinética de superfície, isto é, a adsorção dos reagentes, seguida da reação na superfície e posterior dessorção dos produtos.

O modelo cinético do sistema não-catalítico foi desenvolvido e ajustado aos pontos experimentais obtidos, resultando em valores de parâmetros cinéticos e de equilíbrio condizentes com aqueles disponíveis na literatura. Para o sistema catalítico foram propostos dois mecanismos de reação e diversas possibilidades de etapas controladoras das reações, resultando em 21 casos possíveis. As expressões de taxa de reação para todos os casos foram desenvolvidas e testadas com o ajuste dos dados experimentais disponíveis. Com todos os resultados, foi concluído que o mecanismo mais provável é o de reação entre ácido fumárico e água adsorvidos e etapa controladora sendo as reações na superfície (caso VIII). O modelo foi capaz de prever satisfatoriamente a taxa da reação, com valor de R^2 médio de 0,8263, embora os resultados referentes às temperaturas mais baixas apresentem maiores desvios quando comparados às mais altas.

A síntese na ausência do catalisador possui forte tendência de aumento da conversão do ácido fumárico com o incremento da temperatura, conforme percebe-se facilmente em todas as curvas cinéticas obtidas. Efeito similar ocorre nas reações catalisadas por *montmorilonita K10*, destacando que sempre foram obtidos maiores

valores de conversão quando comparados à síntese não-catalítica sob as mesmas condições experimentais. Portanto, é possível concluir que a *montmorilonita K10* possui atividade catalítica na síntese química de ácido málico, apesar de apresentar menores conversões quando comparado à reação catalisada por HCl. Foi percebida uma diminuição da seletividade para formação do produto desejado nas reações catalisadas pela *K10*. Portanto, uma análise mais profunda seria necessária para avaliar se o ganho de conversão compensa a perda de seletividade ocasionada pelo uso da *montmorilonita K10*. Também seriam necessários outros estudos para avaliar qual a quantidade de *K10* utilizada se equipararia com os resultados obtidos com o uso de ácido clorídrico como catalisador. Como vantagem, pode ser destacados os experimentos de regeneração e reutilização da *montmorilonita K10*, que comprovaram que não há grande perda de atividade ou desativação com quatro ciclos de reação.

Finalmente, conclui-se que o objetivo principal do trabalho foi alcançado, visto que comprovou-se a atividade catalítica da *montmorilonita K10* na síntese química de ácido málico. Os perfis de concentração das espécies de interesse foram determinados experimentalmente para o sistema catalítico e não-catalítico em diversas condições reacionais. Os modelos cinéticos foram desenvolvidos, testados e ajustados aos dados experimentais, gerando parâmetros cinéticos e de equilíbrio para as reações de hidratação e isomerização do ácido fumárico. A conversão e seletividade do sistema também foram avaliadas, evidenciando um aumento da primeira e diminuição da segunda com o uso da *montmorilonita K10*. Dessa forma, conclui-se que todos os objetivos propostos foram alcançados ao final do trabalho.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BADA, J. L.; MILLER, S. L. Equilibrium Constant for the Reversible Deamination of Aspartic Acid. **Biochemistry**, [s. l.], v. 7, n. 10, p. 3403–3408, 1968.

BADA, J. L.; MILLER, S. L. The Kinetics of Hydration of Fumaric Acid between pH 0 and 6. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 91, n. 14, p. 3948–3949, 1969.

BARTEK, Inc. **Malic Acid**. 2018. Disponível em: <http://www.bartek.ca/malic_acid.html>. Acesso em: 9 ago. 2018.

BENDER, M. L.; CONNORS, K. A. A Non-enzymatic Olefinic Hydration under Neutral Conditions: The Kinetics and Mechanism of the Hydration of Fumaric Acid Monoanion. **Journal of the American Chemical Society**, [s. l.], v. 84, n. 10, p. 1980–1986, 1962.

COLE-HAMILTON, D. J. Homogeneous Catalysis — New Approaches to Catalyst Separation, Recovery, and Recycling. **Science**, [s. l.], v. 299, n. 5613, p. 1702–1706, 2003.

DIAS, F. R. F.; FERREIRA, V. F.; CUNHA, A. C. Uma visão geral dos diferentes tipos de catálise em síntese orgânica. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 4, n. 6, p. 840–871, 2012.

DUTTA, D. K. Montmorillonite Clay-Based Solid Acid Catalysts for Organic Reactions. In: HUMPHREY, Justin P.; BOYD, Daniel E. (Eds.). **Clay: Types, Properties and Uses**. [s. l.] : Nova Science Publishers, Inc, 2011. p. 347–370.

ERICKSON, L. E.; ALBERTY, R. A. Kinetics and mechanism of the base-catalyzed hydration of fumarate to malate. **Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 63, n. 5, p. 705–709, 1959.

FERREIRA, M. B. P.; FIGUEREDO, G. P. A influência da ativação ácida nas propriedades físico-químicas de argilas esmectitas maranhenses. In: VII CONEPI - CONGRESSO NORTE NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO 2012, Palmas. **Anais...** Palmas

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 4. ed. Hoboken: Prentice Hall, 2006.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4 edição ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie990488g>>

GAO, Z. et al. Study on the Isomerization of Maleic Acid to Fumaric Acid without Catalyst. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, [s. l.], v. 39, p. 920–924, 2018.

GOLDBERG, I.; ROKEM, J. S.; PINES, O. Organic acids: old metabolites, new themes. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, [s. l.], v. 81, p. 1601–1611, 2007.

GONG, C. S. et al. Production of -Malic Acid from Fumaric Acid by Resting Cells of *Brevibacterium* sp. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, [s. l.], v. 57/58, p. 481–487, 1996.

KUMAR, P.; JASRA, R. V.; BHAT, T. S. G. Evolution of Porosity and Surface Acidity in Montmorillonite Clay on Acid Activation. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 34, n. 4, p. 1440–1448, 1995.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. 3 edição ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 2011.

MATTAR KNESEBECK, A. et al. Isomerization and hydration of fumaric acid under catalytic and noncatalytic conditions. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, [s. l.], 2018.

MELDAU, D. C. **Hiperamonemia**. 2018. Disponível em: <<https://www.infoescola.com/doencas/hiperamonemia/>>. Acesso em: 9 ago. 2018.

MISSEN, R. W.; MIMS, C. A.; SAVILLE, B. A. **Introduction to Chemical Reaction Engineering and Kinetics**. 1st editio ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.

NAKAJIMA-KAMBE, T. et al. Bioconversion of Maleic Acid to Fumaric Acid by *Pseudomonas alcaligenes* Strain XD-1. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, [s. l.], v. 84, n. 2, p. 165–168, 1997.

ORTIZ, R. W. P. et al. High-Pressure Acid-Catalyzed Isomerization and Hydration of Fumaric Acid in a Homogeneous Nonisothermal Batch Reactor. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 56, n. 14, p. 3873–3879, 2017. a.

ORTIZ, R. W. P. et al. Microwave-assisted synthesis of malic acid involving hydrochloric acid as catalyst. **Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis**, [s. l.], v. 122, n. 2, p. 793–802, 2017. b.

PANDEY, Niranjana K. et al. Study on the Kinetics of Catalytic Hydrogenation of U (VI) in Nitric Acid Solution Using a Bubble Reactor. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 57, p. 3482–3488, 2018.

PANDHARE, Nitin Naresh et al. Development of Kinetic Model for Hydrogenolysis of Glycerol over Cu / MgO Catalyst in a Slurry Reactor. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [s. l.], v. 57, p. 101–110, 2018.

PEREIRA, K. R. O. **Estudo, em escala de laboratório, do uso de argilas do tipo Bofe na obtenção de argilas organofílicas e ativadas**. 2008. Universidade de São Paulo - USP, [s. l.], 2008.

PERRY, R.; GREEN, D.; MALONEY, J. **Perry's chemical engineers' handbook**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ed027p533.1%5Cnhttp://www.lavoisier.fr/livre/novice.asp?ouvrage=1037804>>

POHANISH, R. P. **Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and**

Carcinogens. 6. ed. Kidlington: Elsevier Inc., 2012.

POLYNT. **Malic Acid**. Scanzorosciate. Disponível em: <<http://www.polynt.com/wp-content/uploads/2017/09/Brochure-Polynt-Intermediates-Malic-Acid-separate-pages.pdf>>.

RAMSEY, S. H.; SCHULTZ, R. G. **Preparation of malic acid**, 5210295, 1993.

RESEARCH, Grand View. **Malic Acid Market Projected To Reach \$244.0 Million by 2024**. 2016. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-malic-acid-market>>. Acesso em: 25 jun. 2018.

RESEARCH, Grand View. **Malic Acid Market Size, Share & Trends Analysis Report By End-use (Beverage, Confectionery, Personal Care & Cosmetics), By Region, Competitive Landscape, And Segment Forecasts, 2018 - 2024**. 2018. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/malic-acid-market>>. Acesso em: 25 jun. 2018.

RHODES, C. N.; BROWN, D. R. Catalytic activity of acid-treated montmorillonite in polar and non-polar reaction media. **Catalysis Letters**, [s. l.], v. 24, n. 3–4, p. 285–291, 1994.

ROZELLE, L. T.; ALBERTY, R. A. Kinetics of the acid catalysis of the hydration of fumaric acid to malic acid. **Journal of Physical Chemistry**, [s. l.], v. 61, n. 12, p. 1637–1640, 1957.

SAUER, M. et al. Microbial production of organic acids: expanding the markets. **Trends in Biotechnology**, [s. l.], v. 26, n. 2, p. 100–108, 2008.

SIGMA-ALDRICH. **D-(+)-Malic acid**. 2018a. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/m0750?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 5 jul. 2018.

SIGMA-ALDRICH. **L-(-)-Malic acid**. 2018b. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/02288?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 5 jul. 2018.

SIGMA-ALDRICH. **Fumaric acid**. 2018c. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/240745?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 5 jul. 2018.

SIGMA-ALDRICH. **Maleic acid**. 2018d. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/m0375?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 5 jul. 2018.

SIGMA-ALDRICH. **Montmorillonite K30**. 2018e. Disponível em: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/69904?lang=en®ion=CA&cm_sp=Insite-_-prodRecCold_xviews-_-prodRecCold10-2>. Acesso em: 18 jun. 2018.

SMITH, J. M. **Chemical Engineering Kinetics**. 2. ed. [s.l.] : McGraw-Hill, Inc., 1970.

TREMILIOSI, G. C. **Estudo Comparativo de Catalisadores Ácidos para a Produção de Biodiesel**. 2009. Universidade de São Paulo - USP, [s. l.], 2009.

Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 7th. ed. [s.l.] : Wiley-VCH, 2011.

WANG, X.; GONG, C. S.; TSAO, G. T. L-Malic acid production from fumaric acid by a laboratory *Saccharomyces Cerevisiae* strain SHY2. **Biotechnology Letters**, [s. l.], v. 18, n. 12, p. 1441–1446, 1996.

ZATTA, L.; RAMOS, L. P.; WYPYCH, F. Acid-activated montmorillonites as heterogeneous catalysts for the esterification of lauric acid acid with methanol. **Applied Clay Science**, [s. l.], v. 80–81, p. 236–244, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.04.009>>

ZHENG, L. **Preparation process of malic acid**, CN1560016A, 2006.

APÊNDICE 1 – DEDUÇÃO DAS EXPRESSÕES DE TAXA DO SISTEMA CATALÍTICO

a) Caso I: FS/WS, adsorção de F como etapa controladora das duas reações

Inicialmente é necessário deduzir as expressões das etapas rápidas assumindo a hipótese de pseudo-equilíbrio.

- *Adsorção de W*

A equação da taxa pode ser descrita da mesma forma que a equação 13. Para o nosso sistema, seria:

$$r_{ad,W} = k_{ad,W} \left(C_W C_V - \frac{C_{WS}}{K_W} \right) \quad (56)$$

Assumindo que essa etapa é muito rápida relativa à controladora, teremos uma expressão para a concentração de água adsorvida.

$$C_{WS} = K_W C_W C_V \quad (57)$$

- *Dessorção de Mx*

Seguindo o mesmo procedimento da etapa acima e deixando a expressão em função da constante de adsorção de Mx analogamente à equação (18), teremos:

$$r_{d,Mx} = -k_{d,Mx} \left(C_{Mx} C_V - \frac{C_{MxS}}{K_{Mx}} \right) \quad (58)$$

Assumindo pseudo-equilíbrio:

$$C_{MxS} = K_{Mx} C_{Mx} C_V \quad (59)$$

- *Dessorção de M*

A dessorção do ácido málico é igual ao item II. Portanto, teremos:

$$C_{MS} = K_M C_M C_V \quad (60)$$

- *Reação 1 (hidratação)*

Como há duas espécies reagentes adsorvidas, a expressão que descreve a reação 1 é análoga à equação 16.

$$r_{r1} = \frac{k_{r1}}{C_T} \left(C_{FS1} C_{WS} - \frac{C_{MS} C_V}{K_{r1}} \right) \quad (61)$$

Assumindo pseudo-equilíbrio:

$$C_{FS1} = \frac{C_{MS} C_V}{C_{WS} K_{r1}} \quad (62)$$

- *Reação 2 (isomerização)*

Como só há um reagente, podemos propor a taxa relativa à reação 2 como:

$$r_{r2} = k_{r2} \left(C_{FS2} - \frac{C_{MXS}}{K_{r2}} \right) \quad (63)$$

Assumindo pseudo-equilíbrio, teremos:

$$C_{FS2} = \frac{C_{MXS}}{K_{r2}} \quad (64)$$

- *Adsorção de F para R1 (etapa controladora)*

Agora passaremos a descrever as expressões das etapas controladoras das reações. Já foi descrito o modo de obtenção das taxas de adsorção. Para este caso, teremos:

$$r_{ad,F1} = k_{ad,F1} \left(C_F C_V - \frac{C_{FS1}}{K_F} \right) \quad (65)$$

Substituindo a equação (62) na (65), obtemos:

$$r_{ad,F1} = k_{ad,F1} \left(C_F C_V - \frac{C_{MS} C_V}{K_F C_{WS} K_{r1}} \right) \quad (66)$$

E substituindo ainda as equações (57) e (60):

$$r_{ad,F1} = k_{ad,F1} \left(C_F C_V - \frac{K_M C_M C_V^2}{K_F K_W C_W C_V K_{r1}} \right) \quad (67)$$

Mas sabemos que a constante de equilíbrio da reação (K_{r1}) pode ser descrita como:

$$K_{r1} = \frac{C_{MS} C_V}{C_{FS1} C_{WS}} \quad (68)$$

Substituindo as expressões para a concentração dos compostos adsorvidos:

$$K_{r1} = \frac{K_M C_M C_V^2}{K_F K_W C_F C_W C_V^2} \quad (69)$$

E a relação da concentração dos produtos dividida pela dos reagentes pode ser substituída pela constante de equilíbrio da reação (K_1).

$$K_{r1} = \frac{K_M}{K_F K_W} K_1 \quad (70)$$

Substituindo a equação 133 na 130, obtemos a seguinte expressão para a taxa da primeira reação.

$$r_{ad,F1} = k_{ad,F1} C_V \left(C_F - \frac{C_M}{C_W K_1} \right) \quad (71)$$

Uma expressão para C_V será desenvolvida na sequência (equação 140).

- *Adsorção de F para R2 (etapa controladora)*

Para este caso, a expressão da taxa de adsorção de F é:

$$r_{ad,F2} = k_{ad,F2} \left(C_F C_V - \frac{C_{FS2}}{K_F} \right) \quad (72)$$

Substituindo as equações 122 e 127, teremos:

$$r_{ad,F2} = k_{ad,F2} \left(C_F C_V - \frac{K_{Mx} C_{Mx} C_V}{K_F K_{r2}} \right) \quad (73)$$

Analogamente ao procedimento feito no item anterior, temos uma expressão para K_{r2} .

$$K_{r2} = \frac{K_{Mx}}{K_F} K_2 \quad (74)$$

Substituindo na equação 136, obtemos a expressão abaixo.

$$r_{ad,F2} = k_{ad,F2} C_V \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right) \quad (75)$$

- *Obtenção das taxas globais por componente*

Primeiramente é necessário encontrar uma expressão para a concentração de sítios ativos vazios, presente nas equações 134 e 138. A partir da equação 11, sabemos que ela é a soma dos sítios vazios e ocupados. Portanto, para a etapa controladora da reação 1, temos:

$$C_T = C_V + C_{FS1} + C_{WS} + C_{MS} + C_{MxS} \quad (76)$$

No decorrer dessa seção já foram desenvolvidas expressões para as concentrações das espécies adsorvidas. Fazendo as devidas substituições, encontramos a seguinte expressão para C_V .

$$C_V = \frac{C_T}{1 + \frac{K_F C_M}{K_1 C_W} + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx}} \quad (77)$$

Referente à etapa controladora de R2, temos que:

$$C_T = C_V + C_{FS2} + C_{WS} + C_{MS} + C_{MxS} \quad (78)$$

Logo:

$$C_V = \frac{C_T}{1 + \frac{K_F}{K_2} C_{Mx} + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx}} \quad (79)$$

Substituindo as expressões nas equações 134 e 138, temos as seguintes taxas de reação.

$$r_{ad,F1} = \frac{k_{ad,F1} C_T \left(C_F - \frac{C_M}{C_W k_1} \right)}{\left[1 + \frac{K_F C_M}{K_1 C_W} + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \quad (80)$$

$$r_{ad,F2} = \frac{k_{ad,F2} C_T \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right)}{\left[1 + \frac{K_F}{K_2} C_{Mx} + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \quad (81)$$

Finalmente, podemos escrever as taxas em função da concentração de cada composto através da equação 32. Como o ácido fumárico é consumido nas duas reações, sua expressão será a soma de $r_{ad,F1}$ e $r_{ad,F2}$. Já os ácidos málico e maleico são função apenas da adsorção relativa à primeira e segunda reações, respectivamente.

$$\frac{dC_F}{dt} = r(\text{etapa controladora 1}) + r(\text{etapa controladora 2}) \quad (82)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = r(\text{etapa controladora 1}) \quad (83)$$

$$\frac{dC_{Mx}}{dt} = r(\text{etapa controladora 2}) \quad (84)$$

É preciso multiplicar as taxas pela densidade bulk do sistema (ρ_b) para que fiquem com as unidades corretas. Também é possível englobar a constante C_T nas constantes de velocidade relativas a cada etapa controladora. Dessa forma, para o caso a) obteremos o sistema abaixo.

$$\begin{aligned} \frac{dC_F}{dt} = & \frac{k_{ad,F1} \rho_b \left(C_F - \frac{C_M}{K_1} \right)}{\left[1 + \frac{K_F}{K_1} \frac{C_M}{C_W} + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \\ & + \frac{k_{ad,F2} \rho_b \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right)}{\left[1 + \frac{K_F}{K_2} C_{Mx} + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \end{aligned} \quad (85)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{k_{ad,F1}\rho_b \left(C_F - \frac{C_M}{C_W K_1} \right)}{\left[1 + \frac{K_{F1}}{K_1} \frac{C_M}{C_W} + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \quad (86)$$

$$\frac{dC_{Mx}}{dt} = \frac{k_{ad,F2}\rho_b \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right)}{\left[1 + \frac{K_{F2}}{K_2} C_{Mx} + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \quad (87)$$

b) Caso II: FS/WS, adsorção de F para R1 e reação na superfície para R2 como etapa controladora

Nos demais casos serão apresentadas apenas as expressões finais para cada etapa, pois as deduções são análogas àquela realizada para o Caso I.

- *Adsorção de F para R2*

$$C_{FS2} = K_F C_F C_V \quad (88)$$

- *Adsorção de W*

$$C_{WS} = K_W C_W C_V \quad (89)$$

- *Reação 1 (hidratação)*

$$C_{FS1} = \frac{K_F C_M C_V}{K_1 C_W} \quad (90)$$

- *Dessorção de Mx*

$$C_{MxS} = K_{Mx} C_{Mx} C_V \quad (91)$$

- *Dessorção de M*

$$C_{MS} = K_M C_M C_V \quad (92)$$

- *Adsorção de F para R1 (etapa controladora)*

$$r_{ad,F1} = k_{ad,F1} C_V \left(C_F - \frac{C_M}{K_1 C_W} \right) \quad (93)$$

- *Reação 2 (etapa controladora)*

$$r_{r2} = k_{r2} K_{F2} C_V \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right) \quad (94)$$

- *Concentração de sítios vazios para etapa controladora de R1*

$$C_V = \frac{C_T}{1 + \frac{K_F C_M}{K_1 C_W} + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx}} \quad (95)$$

- *Concentração de sítios vazios para etapa controladora de R2*

$$C_V = \frac{C_T}{1 + K_F C_F + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx}} \quad (96)$$

- *Taxas finais por componente*

$$\begin{aligned} \frac{dC_F}{dt} = & \frac{k_{ad,F1} \rho_b \left(C_F - \frac{C_M}{C_W K_1} \right)}{\left[1 + \frac{K_F C_M}{K_1 C_W} + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \\ & + \frac{k_{r2} K_{F2} \rho_b \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right)}{\left[1 + K_F C_F + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \end{aligned} \quad (97)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{k_{ad,F1}\rho_b \left(C_F - \frac{C_M}{C_W K_1} \right)}{\left[1 + \frac{K_F}{K_1} C_W + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \quad (98)$$

$$\frac{dC_{Mx}}{dt} = \frac{k_{r2} K_F \rho_b \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right)}{\left[1 + K_F C_F + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \quad (99)$$

c) Caso III: FS/WS, adsorção de F para R1 e dessorção de Mx para R2 como etapas controladoras

- *Adsorção de F para R2*

$$C_{FS2} = K_F C_F C_V \quad (100)$$

- *Adsorção de W*

$$C_{WS} = K_W C_W C_V \quad (101)$$

- *Reação 1 (hidratação)*

$$C_{FS1} = \frac{K_F C_M C_V}{K_1 C_W} \quad (102)$$

- *Reação 2 (isomerização)*

$$C_{MxS} = K_{Mx} K_2 C_F C_V \quad (103)$$

- *Dessorção de M*

$$C_{MS} = K_M C_M C_V \quad (104)$$

- *Adsorção de F para R1 (etapa controladora)*

$$r_{ad,F1} = k_{ad,F1} C_V \left(C_F - \frac{C_M}{K_1 C_W} \right) \quad (105)$$

- *Dessorção de Mx (etapa controladora)*

$$r_{d,Mx} = -k_{d,Mx} C_V (C_{Mx} - K_2 C_F) \quad (106)$$

- *Concentração de sítios vazios para etapa controladora de R1*

$$C_V = \frac{C_T}{1 + \frac{K_F C_M}{K_1 C_W} + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} K_2 C_F} \quad (107)$$

- *Concentração de sítios vazios para etapa controladora de R2*

$$C_V = \frac{C_T}{1 + K_F C_F + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} K_2 C_F} \quad (108)$$

- *Taxas finais por componente*

$$\begin{aligned} \frac{dC_F}{dt} = & \frac{k_{ad,F1} \rho_b \left(C_F - \frac{C_M}{C_W K_1} \right)}{\left[1 + \frac{K_F C_M}{K_1 C_W} + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} K_2 C_F \right]} \\ & - \frac{k_{d,Mx} C_T (C_{Mx} - K_2 C_F)}{\left[1 + K_F C_F + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} K_2 C_F \right]} \end{aligned} \quad (109)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{k_{ad,F1} \rho_b \left(C_F - \frac{C_M}{C_W K_1} \right)}{\left[1 + \frac{K_F C_M}{K_1 C_W} + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} K_2 C_F \right]} \quad (110)$$

$$\frac{dC_{Mx}}{dt} = \frac{-k_{d,Mx} \rho_b (C_{Mx} - K_2 C_F)}{\left[1 + K_F C_F + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} K_2 C_F \right]} \quad (111)$$

d) Caso IV: FS/WS, adsorção de W para R1 e adsorção de F para R2 como etapas controladoras

- *Adsorção de F para R1*

$$C_{FS1} = K_F C_F C_V \quad (112)$$

- *Reação 1 (hidratação)*

$$C_{WS} = \frac{K_W C_M C_V}{K_1 C_F} \quad (113)$$

- *Reação 2 (isomerização)*

$$C_{FS2} = \frac{K_F C_{Mx} C_V}{K_2} \quad (114)$$

- *Dessorção de Mx*

$$C_{MxS} = K_{Mx} C_{Mx} C_V \quad (115)$$

- *Dessorção de M*

$$C_{MS} = K_M C_M C_V \quad (116)$$

- *Adsorção de W (etapa controladora)*

$$r_{ad,W} = k_{ad,W} C_V \left(C_W - \frac{C_M}{K_1 C_F} \right) \quad (117)$$

- *Adsorção de F para R2 (etapa controladora)*

$$r_{ad,F} = k_{ad,F2} C_V \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right) \quad (118)$$

- *Concentração de sítios vazios para etapa controladora de R1*

$$C_V = \frac{C_T}{1 + K_F C_F + \frac{K_W C_M}{K_1 C_F} + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx}} \quad (119)$$

- *Concentração de sítios vazios para etapa controladora de R2*

$$C_V = \frac{C_T}{1 + \frac{K_F C_{Mx}}{K_2} + \frac{K_W C_M}{K_1 C_F} + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx}} \quad (120)$$

- *Taxas finais por componente*

$$\begin{aligned} \frac{dC_F}{dt} = & \frac{k_{ad,W} \rho_b \left(C_W - \frac{C_M}{C_F K_1} \right)}{\left[1 + K_F C_F + \frac{K_W C_M}{K_1 C_F} + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \\ & + \frac{k_{ad,F2} \rho_b \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right)}{\left[1 + \frac{K_F}{K_2} C_{Mx} + \frac{K_W C_M}{K_1 C_F} + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \end{aligned} \quad (121)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{k_{ad,W} \rho_b \left(C_W - \frac{C_M}{C_F K_1} \right)}{\left[1 + K_F C_F + \frac{K_W C_M}{K_1 C_F} + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \quad (122)$$

$$\frac{dC_{Mx}}{dt} = \frac{k_{ad,F2} \rho_b \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right)}{\left[1 + \frac{K_F}{K_2} C_{Mx} + \frac{K_W C_M}{K_1 C_F} + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \quad (123)$$

e) Caso V: FS/WS, adsorção de W para R1 e reação na superfície para R2 como etapas controladoras

- *Adsorção de F para R1*

$$C_{FS1} = K_F C_F C_V \quad (124)$$

- *Adsorção de F para R2*

$$C_{FS2} = K_F C_F C_V \quad (125)$$

- *Reação 1 (hidratação)*

$$C_{WS} = \frac{K_W C_M C_V}{K_1 C_F} \quad (126)$$

- *Dessorção de Mx*

$$C_{MxS} = K_{Mx} C_{Mx} C_V \quad (127)$$

- *Dessorção de M*

$$C_{MS} = K_M C_M C_V \quad (128)$$

- *Adsorção de W (etapa controladora)*

$$r_{ad,W} = k_{ad,W} C_V \left(C_W - \frac{C_M}{K_1 C_F} \right) \quad (129)$$

- *Reação 2 (etapa controladora)*

$$r_{r2} = k_{r2} K_{F2} C_V \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right) \quad (130)$$

- *Concentração de sítios vazios para as 2 etapas controladoras*

$$C_V = \frac{C_T}{1 + K_F C_F + \frac{K_W C_M}{K_1 C_F} + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx}} \quad (131)$$

- *Taxas finais por componente*

$$\frac{dC_F}{dt} = \frac{k_{ad,W} \rho_b \left(C_W - \frac{C_M}{C_F K_1} \right) + k_{r2} K_{F2} C_T \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right)}{\left[1 + K_F C_F + \frac{K_W C_M}{K_1 C_F} + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \quad (132)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{k_{ad,W} \rho_b \left(C_W - \frac{C_M}{C_F K_1} \right)}{\left[1 + K_F C_F + \frac{K_W C_M}{K_1 C_F} + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \quad (133)$$

$$\frac{dC_{Mx}}{dt} = \frac{k_{r2} K_{F2} \rho_b \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right)}{\left[1 + K_F C_F + \frac{K_W C_M}{K_1 C_F} + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \quad (134)$$

- f) Caso VI: FS/WS, adsorção de W para R1 e dessorção de Mx para R2 como etapas controladoras

- *Adsorção de F para R1*

$$C_{FS1} = K_F C_F C_V \quad (135)$$

- *Adsorção de F para R2*

$$C_{FS2} = K_F C_F C_V \quad (136)$$

- *Reação 1 (hidratação)*

$$C_{WS} = \frac{K_W C_M C_V}{K_1 C_F} \quad (137)$$

- *Reação 2 (isomerização)*

$$C_{MxS} = K_{Mx} K_2 C_F C_V \quad (138)$$

- *Dessorção de M*

$$C_{MS} = K_M C_M C_V \quad (139)$$

- *Adsorção de W (etapa controladora)*

$$r_{ad,W} = k_{ad,W} C_V \left(C_W - \frac{C_M}{K_1 C_F} \right) \quad (140)$$

- *Dessorção de Mx (etapa controladora)*

$$r_{d,Mx} = -k_{d,Mx} C_V (C_{Mx} - K_2 C_F) \quad (141)$$

- *Concentração de sítios vazios para as 2 etapas controladoras*

$$C_V = \frac{C_T}{1 + K_F C_F + \frac{K_W C_M}{K_1 C_F} + K_M C_M + K_{Mx} K_2 C_F} \quad (142)$$

- *Taxas finais por componente*

$$\frac{dC_F}{dt} = \frac{k_{ad,W} \rho_b \left(C_W - \frac{C_M}{C_F K_1} \right) - k_{d,Mx} \rho_b (C_{Mx} - K_2 C_F)}{\left[1 + K_F C_F + \frac{K_W C_M}{K_1 C_F} + K_M C_M + K_{Mx} K_2 C_F \right]} \quad (143)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{k_{ad,W}\rho_b \left(C_W - \frac{C_M}{C_F K_1} \right)}{\left[1 + K_F C_F + \frac{K_W}{K_1} \frac{C_M}{C_F} + K_M C_M + K_{Mx} K_2 C_F \right]} \quad (144)$$

$$\frac{dC_{Mx}}{dt} = \frac{-k_{d,Mx}\rho_b (C_{Mx} - K_2 C_F)}{\left[1 + K_F C_F + \frac{K_W}{K_1} \frac{C_M}{C_F} + K_M C_M + K_{Mx} K_2 C_F \right]} \quad (145)$$

g) Caso VII: FS/WS, reação na superfície para R1 e adsorção de F para R2 como etapas controladoras

- *Adsorção de F para R1*

$$C_{FS1} = K_F C_F C_V \quad (146)$$

- *Adsorção de W*

$$C_{WS} = K_W C_W C_V \quad (147)$$

- *Reação 2 (isomerização)*

$$C_{FS2} = \frac{K_F C_{Mx} C_V}{K_2} \quad (148)$$

- *Dessorção de Mx*

$$C_{MxS} = K_{Mx} C_{Mx} C_V \quad (149)$$

- *Dessorção de M*

$$C_{MS} = K_M C_M C_V \quad (150)$$

- *Reação 1 (etapa controladora)*

$$r_{r1} = k_{r1} K_F K_W \frac{C_V^2}{C_T} \left(C_F C_W - \frac{C_M}{K_1} \right) \quad (151)$$

- *Adsorção de F para R2 (etapa controladora)*

$$r_{ad,F2} = k_{ad,F2} C_V \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right) \quad (152)$$

- *Concentração de sítios vazios para etapa controladora de R1*

$$C_V = \frac{C_T}{1 + K_F C_F + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx}} \quad (153)$$

- *Concentração de sítios vazios para etapa controladora de R2*

$$C_V = \frac{C_T}{1 + \frac{K_F C_{Mx}}{K_2} + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx}} \quad (154)$$

- *Taxas finais por componente*

$$\begin{aligned} \frac{dC_F}{dt} = & \frac{k_{r1} K_F K_W \rho_b \left(C_F C_W - \frac{C_M}{K_1} \right)}{[1 + K_F C_F + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx}]^2} \\ & + \frac{k_{ad,F2} \rho_b \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right)}{\left[1 + \frac{K_F}{K_2} C_{Mx} + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \end{aligned} \quad (155)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{k_{r1} K_F K_W \rho_b \left(C_F C_W - \frac{C_M}{K_1} \right)}{[1 + K_F C_F + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx}]^2} \quad (156)$$

$$\frac{dC_{Mx}}{dt} = \frac{k_{ad,F2} \rho_b \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right)}{\left[1 + \frac{K_F}{K_2} C_{Mx} + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \quad (157)$$

h) Caso VIII: FS/WS, reação na superfície para R1 e reação na superfície para R2 como etapas controladoras

- *Adsorção de F para R1*

$$C_{FS1} = K_F C_F C_V \quad (158)$$

- *Adsorção de F para R2*

$$C_{FS2} = K_F C_F C_V \quad (159)$$

- *Adsorção de W*

$$C_{WS} = K_W C_W C_V \quad (160)$$

- *Dessorção de Mx*

$$C_{MxS} = K_{Mx} C_{Mx} C_V \quad (161)$$

- *Dessorção de M*

$$C_{MS} = K_M C_M C_V \quad (162)$$

- *Reação 1 (etapa controladora)*

$$r_{r1} = k_{r1} K_F K_W \frac{C_V^2}{C_T} \left(C_F C_W - \frac{C_M}{K_1} \right) \quad (163)$$

- *Reação 2 (etapa controladora)*

$$r_{r2} = k_{r2} K_F C_V \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right) \quad (164)$$

- *Concentração de sítios vazios para as 2 etapas controladoras*

$$C_V = \frac{C_T}{1 + K_F C_F + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx}} \quad (165)$$

- *Taxas finais por componente*

$$\begin{aligned} \frac{dC_F}{dt} = & \frac{k_{r1} K_F K_W \rho_b \left(C_F C_W - \frac{C_M}{K_1} \right)}{[1 + K_F C_F + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx}]^2} \\ & + \frac{k_{r2} K_F \rho_b \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right)}{[1 + K_F C_F + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx}]} \end{aligned} \quad (166)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{k_{r1} K_F K_W \rho_b \left(C_F C_W - \frac{C_M}{K_1} \right)}{[1 + K_F C_F + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx}]^2} \quad (167)$$

$$\frac{dC_{Mx}}{dt} = \frac{k_{r2} K_F \rho_b \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right)}{[1 + K_F C_F + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx}]} \quad (168)$$

- i) Caso IX: FS/WS, reação na superfície para R1 e dessorção de Mx para R2 como etapas controladoras

- *Adsorção de F para R1*

$$C_{FS1} = K_F C_F C_V \quad (169)$$

- *Adsorção de F para R2*

$$C_{FS2} = K_F C_F C_V \quad (170)$$

- *Adsorção de W*

$$C_{WS} = K_W C_W C_V \quad (171)$$

- *Reação 2 (isomerização)*

$$C_{MxS} = K_{Mx} K_2 C_F C_V \quad (172)$$

- *Dessorção de M*

$$C_{MS} = K_M C_M C_V \quad (173)$$

- *Reação 1 (etapa controladora)*

$$r_{r1} = k_{r1} K_F K_W \frac{C_V^2}{C_T} \left(C_F C_W - \frac{C_M}{K_1} \right) \quad (174)$$

- *Dessorção de Mx (etapa controladora)*

$$r_{d,Mx} = -k_{d,Mx} C_V (C_{Mx} - K_2 C_F) \quad (175)$$

- *Concentração de sítios vazios para as 2 etapas controladoras*

$$C_V = \frac{C_T}{1 + K_F C_F + K_W C_W + K_M C_M + K_{Mx} K_2 C_F} \quad (176)$$

- *Taxas finais por componente*

$$\frac{dC_F}{dt} = \frac{k_{r1}K_FK_W\rho_b\left(C_FC_W - \frac{C_M}{K_1}\right)}{[1 + K_FC_F + K_WC_W + K_MC_M + K_{Mx}K_2C_F]^2} - \frac{k_{d,Mx}\rho_b(C_{Mx} - K_2C_F)}{[1 + K_FC_F + K_WC_W + K_MC_M + K_{Mx}K_2C_F]} \quad (177)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{k_{r1}K_FK_W\rho_b\left(C_FC_W - \frac{C_M}{K_1}\right)}{[1 + K_FC_F + K_WC_W + K_MC_M + K_{Mx}K_2C_F]^2} \quad (178)$$

$$\frac{dC_{Mx}}{dt} = -\frac{k_{d,Mx}\rho_b(C_{Mx} - K_2C_F)}{[1 + K_FC_F + K_WC_W + K_MC_M + K_{Mx}K_2C_F]} \quad (179)$$

j) Caso X: FS/WS, dessorção de M para R1 e adsorção de F para R2 como etapas controladoras

- *Adsorção de F para R1*

$$C_{FS1} = K_FC_FC_V \quad (180)$$

- *Adsorção de W*

$$C_{WS} = K_WC_WC_V \quad (181)$$

- *Reação 1 (hidratação)*

$$C_{MS} = K_MK_1C_FC_WC_V \quad (182)$$

- *Reação 2 (isomerização)*

$$C_{FS2} = \frac{K_FC_{Mx}C_V}{K_2} \quad (183)$$

- *Dessorção de Mx*

$$C_{MxS} = K_{Mx} C_M C_V \quad (184)$$

- *Dessorção de M (etapa controladora)*

$$r_{d,M} = -k_{d,M} C_V (C_M - K_1 C_F C_W) \quad (185)$$

- *Adsorção de F para R2 (etapa controladora)*

$$r_{ad,F2} = k_{ad,F2} C_V \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right) \quad (186)$$

- *Concentração de sítios vazios para etapa controladora de R1*

$$C_V = \frac{C_T}{1 + K_F C_F + K_W C_W + K_M K_1 C_F C_W + K_{Mx} C_{Mx}} \quad (187)$$

- *Concentração de sítios vazios para etapa controladora de R2*

$$C_V = \frac{C_T}{1 + \frac{K_F C_{Mx}}{K_2} + K_W C_W + K_M K_1 C_F C_W + K_{Mx} C_{Mx}} \quad (188)$$

- *Taxas finais por componente*

$$\begin{aligned} \frac{dC_F}{dt} = & \frac{-k_{d,M} \rho_b (C_M - K_1 C_F C_W)}{[1 + K_F C_F + K_W C_W + K_M K_1 C_F C_W + K_{Mx} C_{Mx}]} \\ & + \frac{k_{ad,F2} \rho_b \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right)}{\left[1 + \frac{K_F}{K_2} C_{Mx} + K_W C_W + K_M K_1 C_F C_W + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \end{aligned} \quad (189)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{-k_{d,M} \rho_b (C_M - K_1 C_F C_W)}{[1 + K_F C_F + K_W C_W + K_M K_1 C_F C_W + K_{Mx} C_{Mx}]} \quad (190)$$

$$\frac{dC_{Mx}}{dt} = \frac{k_{ad,F2}\rho_b \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right)}{\left[1 + \frac{K_F}{K_2} C_{Mx} + K_W C_W + K_M K_1 C_F C_W + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \quad (191)$$

k) Caso XI: FS/WS, dessorção de M para R1 e reação na superfície para R2 como etapas controladoras

- *Adsorção de F para R1*

$$C_{FS1} = K_F C_F C_V \quad (192)$$

- *Adsorção de F para R2*

$$C_{FS2} = K_F C_F C_V \quad (193)$$

- *Adsorção de W*

$$C_{WS} = K_W C_W C_V \quad (194)$$

- *Reação 1 (hidratação)*

$$C_{MS} = K_M K_1 C_F C_W C_V \quad (195)$$

- *Dessorção de Mx*

$$C_{MxS} = K_{Mx} C_M C_V \quad (196)$$

- *Dessorção de M (etapa controladora)*

$$r_{d,M} = -k_{d,M} C_V (C_M - K_1 C_F C_W) \quad (197)$$

- *Reação 2 (etapa controladora)*

$$r_{r2} = k_{r2} K_F C_V \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right) \quad (198)$$

- *Concentração de sítios vazios para as 2 etapas controladoras*

$$C_V = \frac{C_T}{1 + K_F C_F + K_W C_W + K_M K_1 C_F C_W + K_{Mx} C_{Mx}} \quad (199)$$

- *Taxas finais por componente*

$$\frac{dC_F}{dt} = \frac{-k_{d,M} \rho_b (C_M - K_1 C_F C_W) + k_{r2} K_F \rho_b \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right)}{[1 + K_F C_F + K_W C_W + K_M K_1 C_F C_W + K_{Mx} C_{Mx}]} \quad (200)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{-k_{d,M} \rho_b (C_M - K_1 C_F C_W)}{[1 + K_F C_F + K_W C_W + K_M K_1 C_F C_W + K_{Mx} C_{Mx}]} \quad (201)$$

$$\frac{dC_{Mx}}{dt} = \frac{k_{r2} K_F \rho_b \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right)}{[1 + K_F C_F + K_W C_W + K_M K_1 C_F C_W + K_{Mx} C_{Mx}]} \quad (202)$$

- l) Caso XII: FS/WS, dessorção de M para R1 e dessorção de Mx para R2 como etapas controladoras

- *Adsorção de F para R1*

$$C_{FS1} = K_F C_F C_V \quad (203)$$

- *Adsorção de F para R2*

$$C_{FS2} = K_F C_F C_V \quad (204)$$

- *Adsorção de W*

$$C_{WS} = K_W C_W C_V \quad (205)$$

- *Reação 1 (hidratação)*

$$C_{MS} = K_M K_1 C_F C_W C_V \quad (206)$$

- *Reação 2 (isomerização)*

$$C_{MxS} = K_{Mx} K_2 C_F C_V \quad (207)$$

- *Dessorção de M (etapa controladora)*

$$r_{d,M} = -k_{d,M} C_V (C_M - K_1 C_F C_W) \quad (208)$$

- *Dessorção de Mx (etapa controladora)*

$$r_{d,Mx} = -k_{d,Mx} C_V (C_{Mx} - K_{Mx} K_2 C_F) \quad (209)$$

- *Concentração de sítios vazios para as 2 etapas controladoras*

$$C_V = \frac{C_T}{1 + K_F C_F + K_W C_W + K_M K_1 C_F C_W + K_{Mx} K_2 C_F} \quad (210)$$

- *Taxas finais por componente*

$$\frac{dC_F}{dt} = \frac{-k_{d,M} \rho_b (C_M - K_1 C_F C_W) - k_{d,Mx} \rho_b (C_{Mx} - K_{Mx} K_2 C_F)}{[1 + K_F C_F + K_W C_W + K_M K_1 C_F C_W + K_{Mx} K_2 C_F]} \quad (211)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{-k_{d,M} \rho_b (C_M - K_1 C_F C_W)}{[1 + K_F C_F + K_W C_W + K_M K_1 C_F C_W + K_{Mx} K_2 C_F]} \quad (212)$$

$$\frac{dC_{Mx}}{dt} = \frac{-k_{d,Mx} \rho_b (C_{Mx} - K_{Mx} K_2 C_F)}{[1 + K_F C_F + K_W C_W + K_M K_1 C_F C_W + K_{Mx} K_2 C_F]} \quad (213)$$

m) Caso XIII: FS/W, adsorção de F como etapa controladora para as duas reações

- *Reação 1 (hidratação)*

$$C_{FS1} = \frac{K_F C_M C_V}{K_1 C_W} \quad (214)$$

- *Reação 2 (isomerização)*

$$C_{FS2} = \frac{K_F C_{Mx} C_V}{K_2} \quad (215)$$

- *Dessorção de Mx*

$$C_{MxS} = K_{Mx} C_{Mx} C_V \quad (216)$$

- *Dessorção de M*

$$C_{MS} = K_M C_M C_V \quad (217)$$

- *Adsorção de F para R1 (etapa controladora)*

$$r_{ad,F1} = k_{ad,F1} C_V \left(C_F - \frac{C_M}{K_1 C_W} \right) \quad (218)$$

- *Adsorção de F para R2 (etapa controladora)*

$$r_{ad,F2} = k_{ad,F2} C_V \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right) \quad (219)$$

- *Concentração de sítios vazios para etapa controladora de R1*

$$C_V = \frac{C_T}{1 + \frac{K_F C_M}{K_1 C_W} + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx}} \quad (220)$$

- *Concentração de sítios vazios para etapa controladora de R2*

$$C_V = \frac{C_T}{1 + \frac{K_F C_{Mx}}{K_2} + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx}} \quad (221)$$

- *Taxas finais por componente*

$$\begin{aligned} \frac{dC_F}{dt} = & \frac{k_{ad,F1} \rho_b \left(C_F - \frac{C_M}{C_W K_1} \right)}{\left[1 + \frac{K_F C_M}{K_1 C_W} + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \\ & + \frac{k_{ad,F2} \rho_b \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right)}{\left[1 + \frac{K_F C_{Mx}}{K_2} + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \end{aligned} \quad (222)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{k_{ad,F1} \rho_b \left(C_F - \frac{C_M}{C_W K_1} \right)}{\left[1 + \frac{K_F C_M}{K_1 C_W} + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \quad (223)$$

$$\frac{dC_{Mx}}{dt} = \frac{k_{ad,F2} \rho_b \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right)}{\left[1 + \frac{K_F C_{Mx}}{K_2} + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \quad (224)$$

n) Caso XIV: FS/W, adsorção de F para R1 e reação na superfície para R2 como etapas controladoras

- *Adsorção de F para R2*

$$C_{FS2} = K_{FS} C_F C_V \quad (225)$$

- *Reação 1 (hidratação)*

$$C_{FS1} = \frac{K_F C_M C_V}{K_1 C_W} \quad (226)$$

- *Dessorção de Mx*

$$C_{MxS} = K_{Mx} C_{Mx} C_V \quad (227)$$

- *Dessorção de M*

$$C_{MS} = K_M C_M C_V \quad (228)$$

- *Adsorção de F para R1 (etapa controladora)*

$$r_{ad,F1} = k_{ad,F1} C_V \left(C_F - \frac{C_M}{K_1 C_W} \right) \quad (229)$$

- *Reação 2 (etapa controladora)*

$$r_{r2} = k_{r2} K_F C_V \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right) \quad (230)$$

- *Concentração de sítios vazios para etapa controladora de R1*

$$C_V = \frac{C_T}{1 + \frac{K_F C_M}{K_1 C_W} + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx}} \quad (231)$$

- *Concentração de sítios vazios para etapa controladora de R2*

$$C_V = \frac{C_T}{1 + K_F C_F + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx}} \quad (232)$$

- *Taxas finais por componente*

$$\begin{aligned} \frac{dC_F}{dt} = & \frac{k_{ad,F1}\rho_b \left(C_F - \frac{C_M}{C_W K_1} \right)}{\left[1 + \frac{K_F}{K_1} \frac{C_M}{C_W} + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \\ & + \frac{k_{r2} K_F \rho_b \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right)}{\left[1 + K_F C_F + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \end{aligned} \quad (233)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{k_{ad,F1}\rho_b \left(C_F - \frac{C_M}{C_W K_1} \right)}{\left[1 + \frac{K_F}{K_1} \frac{C_M}{C_W} + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \quad (234)$$

$$\frac{dC_{Mx}}{dt} = \frac{k_{r2} K_F \rho_b \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right)}{\left[1 + K_F C_F + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \quad (235)$$

o) Caso XV: FS/W, adsorção de F para R1 e dessorção de Mx para R2 como etapas controladoras

- *Adsorção de F para R2*

$$C_{FS2} = K_{FS} C_F C_V \quad (236)$$

- *Reação 1 (hidratação)*

$$C_{FS1} = \frac{K_F C_M C_V}{K_1 C_W} \quad (237)$$

- *Reação 2 (isomerização)*

$$C_{MxS} = K_{Mx} K_2 C_F C_V \quad (238)$$

- *Dessorção de M*

$$C_{MS} = K_M C_M C_V \quad (239)$$

- *Adsorção de F para R1 (etapa controladora)*

$$r_{ad,F1} = k_{ad,F1} C_V \left(C_F - \frac{C_M}{K_1 C_W} \right) \quad (240)$$

- *Dessorção de Mx (etapa controladora)*

$$r_{d,Mx} = -k_{d,Mx} C_V (C_{Mx} - K_2 C_F) \quad (241)$$

- *Concentração de sítios vazios para etapa controladora de R1*

$$C_V = \frac{C_T}{1 + \frac{K_F C_M}{K_1 C_W} + K_M C_M + K_{Mx} K_2 C_F} \quad (242)$$

- *Concentração de sítios vazios para etapa controladora de R2*

$$C_V = \frac{C_T}{1 + K_F C_F + K_M C_M + K_{Mx} K_2 C_F} \quad (243)$$

- *Taxas finais por componente*

$$\begin{aligned} \frac{dC_F}{dt} = & \frac{k_{ad,F1} \rho_b \left(C_F - \frac{C_M}{C_W K_1} \right)}{\left[1 + \frac{K_F C_M}{K_1 C_W} + K_M C_M + K_{Mx} K_2 C_F \right]} \\ & - \frac{k_{d,Mx} \rho_b (C_{Mx} - K_2 C_F)}{\left[1 + K_F C_F + K_M C_M + K_{Mx} K_2 C_F \right]} \end{aligned} \quad (244)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{k_{ad,F1} \rho_b \left(C_F - \frac{C_M}{C_W K_1} \right)}{\left[1 + \frac{K_F C_M}{K_1 C_W} + K_M C_M + K_{Mx} K_2 C_F \right]} \quad (245)$$

$$\frac{dC_{Mx}}{dt} = \frac{-k_{d,Mx}\rho_b(C_{Mx} - K_2C_F)}{[1 + K_FC_F + K_MC_M + K_{Mx}K_2C_F]} \quad (246)$$

p) Caso XVI: FS/W, reação na superfície para R1 e adsorção de F para R2 como etapas controladoras

- *Adsorção de F para R1*

$$C_{FS1} = K_{FS}C_FC_V \quad (247)$$

- *Reação 2 (isomerização)*

$$C_{FS2} = \frac{K_FC_{Mx}C_V}{K_2} \quad (248)$$

- *Dessorção de Mx*

$$C_{MxS} = K_{Mx}C_{Mx}C_V \quad (249)$$

- *Dessorção de M*

$$C_{MS} = K_MC_MC_V \quad (250)$$

- *Reação 1 (etapa controladora)*

$$r_{r1} = k_{r1}K_FC_V\left(C_FC_W - \frac{C_M}{K_1}\right) \quad (251)$$

- *Adsorção de F para R2 (etapa controladora)*

$$r_{ad,F2} = k_{ad,F2} C_V \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right) \quad (252)$$

- *Concentração de sítios vazios para etapa controladora de R1*

$$C_V = \frac{C_T}{1 + K_F C_F + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx}} \quad (253)$$

- *Concentração de sítios vazios para etapa controladora de R2*

$$C_V = \frac{C_T}{1 + \frac{K_F C_{Mx}}{K_2} + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx}} \quad (254)$$

- *Taxas finais por componente*

$$\begin{aligned} \frac{dC_F}{dt} = & \frac{k_{r1} K_F \rho_b \left(C_F C_W - \frac{C_M}{K_1} \right)}{[1 + K_F C_F + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx}]} \\ & + \frac{k_{ad,F2} \rho_b \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right)}{\left[1 + \frac{K_F}{K_2} C_{Mx} + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \end{aligned} \quad (255)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{k_{r1} K_F \rho_b \left(C_F C_W - \frac{C_M}{K_1} \right)}{[1 + K_F C_F + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx}]} \quad (256)$$

$$\frac{dC_{Mx}}{dt} = \frac{k_{ad,F2} \rho_b \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right)}{\left[1 + \frac{K_F}{K_2} C_{Mx} + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \quad (257)$$

q) Caso XVII: FS/W, reação na superfície como etapa controladora das duas reações

- *Adsorção de F para R1*

$$C_{FS1} = K_{FS} C_F C_V \quad (258)$$

- *Adsorção de F para R2*

$$C_{FS2} = K_{FS} C_F C_V \quad (259)$$

- *Dessorção de Mx*

$$C_{MxS} = K_{Mx} C_{Mx} C_V \quad (260)$$

- *Dessorção de M*

$$C_{MS} = K_M C_M C_V \quad (261)$$

- *Reação 1 (etapa controladora)*

$$r_{r1} = k_{r1} K_F C_V \left(C_F C_W - \frac{C_M}{K_1} \right) \quad (262)$$

- *Reação 2 (etapa controladora)*

$$r_{r2} = k_{r2} K_F C_V \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right) \quad (263)$$

- *Concentração de sítios vazios para as 2 etapas controladoras*

$$C_V = \frac{C_T}{1 + K_F C_F + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx}} \quad (264)$$

- *Taxas finais por componente*

$$\frac{dC_F}{dt} = \frac{k_{r1} K_F \rho_b \left(C_F C_W - \frac{C_M}{K_1} \right) + k_{r2} K_F \rho_b \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right)}{[1 + K_F C_F + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx}]} \quad (265)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{k_{r1}K_F\rho_b \left(C_F C_W - \frac{C_M}{K_1} \right)}{[1 + K_F C_F + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx}]} \quad (266)$$

$$\frac{dC_{Mx}}{dt} = \frac{k_{r2}K_F\rho_b \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right)}{[1 + K_F C_F + K_M C_M + K_{Mx} C_{Mx}]} \quad (267)$$

r) Caso XVIII: FS/W, reação na superfície para R1 e dessorção de Mx para R2 como etapas controladoras

- *Adsorção de F para R1*

$$C_{FS1} = K_{FS} C_F C_V \quad (268)$$

- *Adsorção de F para R2*

$$C_{FS2} = K_{FS} C_F C_V \quad (269)$$

- *Reação 2 (isomerização)*

$$C_{MxS} = K_{Mx} K_2 C_F C_V \quad (270)$$

- *Dessorção de M*

$$C_{MS} = K_M C_M C_V \quad (271)$$

- *Reação 1 (etapa controladora)*

$$r_{r1} = k_{r1} K_F C_V \left(C_F C_W - \frac{C_M}{K_1} \right) \quad (272)$$

- *Dessorção de Mx (etapa controladora)*

$$r_{d,Mx} = -k_{d,Mx} C_V (C_{Mx} - K_2 C_F) \quad (273)$$

- *Concentração de sítios vazios para as 2 etapas controladoras*

$$C_V = \frac{C_T}{1 + K_F C_F + K_M C_M + K_{Mx} K_2 C_F} \quad (274)$$

- *Taxas finais por componente*

$$\frac{dC_F}{dt} = \frac{k_{r1} K_F \rho_b \left(C_F C_W - \frac{C_M}{K_1} \right) - k_{d,Mx} \rho_b (C_{Mx} - K_2 C_F)}{[1 + K_F C_F + K_M C_M + K_{Mx} K_2 C_F]} \quad (275)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{k_{r1} K_F \rho_b \left(C_F C_W - \frac{C_M}{K_1} \right)}{[1 + K_F C_F + K_M C_M + K_{Mx} K_2 C_F]} \quad (276)$$

$$\frac{dC_{Mx}}{dt} = \frac{-k_{d,Mx} \rho_b (C_{Mx} - K_2 C_F)}{[1 + K_F C_F + K_M C_M + K_{Mx} K_2 C_F]} \quad (277)$$

s) Caso XIX: FS/W, dessorção de M para R1 e adsorção de F para R2 como etapas controladoras

- *Adsorção de F para R1*

$$C_{FS1} = K_{FS} C_F C_V \quad (278)$$

- *Reação 1 (hidratação)*

$$C_{MS} = K_M K_1 C_F C_W C_V \quad (279)$$

- *Reação 2 (isomerização)*

$$C_{FS2} = \frac{K_F C_{Mx} C_V}{K_2} \quad (280)$$

- *Dessorção de Mx*

$$C_{MxS} = K_{Mx} C_{Mx} C_V \quad (281)$$

- *Dessorção de M (etapa controladora)*

$$r_{d,M} = -k_{d,M} C_V (C_M - K_1 C_F C_W) \quad (282)$$

- *Adsorção de F para R2 (etapa controladora)*

$$r_{ad,F2} = k_{ad,F2} C_V \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right) \quad (283)$$

- *Concentração de sítios vazios para etapa controladora de R1*

$$C_V = \frac{C_T}{1 + K_F C_F + K_M K_1 C_F C_W + K_{Mx} C_{Mx}} \quad (284)$$

- *Concentração de sítios vazios para etapa controladora de R2*

$$C_V = \frac{C_T}{1 + \frac{K_F C_{Mx}}{K_2} + K_M K_1 C_F C_W + K_{Mx} C_{Mx}} \quad (285)$$

- *Taxas finais por componente*

$$\begin{aligned} \frac{dC_F}{dt} = & \frac{-k_{d,M} \rho_b (C_M - K_1 C_F C_W)}{[1 + K_F C_F + K_M K_1 C_F C_W + K_{Mx} C_{Mx}]} \\ & + \frac{k_{ad,F2} \rho_b \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right)}{\left[1 + \frac{K_F}{K_2} C_{Mx} + K_M K_1 C_F C_W + K_{Mx} C_{Mx} \right]} \end{aligned} \quad (286)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{-k_{d,M}\rho_b(C_M - K_1C_FC_W)}{[1 + K_FC_F + K_MK_1C_FC_W + K_{Mx}C_{Mx}]} \quad (287)$$

$$\frac{dC_{Mx}}{dt} = \frac{k_{ad,F2}\rho_b\left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2}\right)}{\left[1 + \frac{K_F}{K_2}C_{Mx} + K_MK_1C_FC_W + K_{Mx}C_{Mx}\right]} \quad (288)$$

t) Caso XX: FS/W, dessorção de M para R1 e reação na superfície para R2 como etapas controladoras

- *Adsorção de F para R1*

$$C_{FS1} = K_{FS1}C_FC_V \quad (289)$$

- *Adsorção de F para R2*

$$C_{FS2} = K_{FS}C_FC_V \quad (290)$$

- *Reação 1 (hidratação)*

$$C_{MS} = K_MK_1C_FC_WC_V \quad (291)$$

- *Dessorção de Mx*

$$C_{MxS} = K_{Mx}C_{Mx}C_V \quad (292)$$

- *Dessorção de M (etapa controladora)*

$$r_{d,M} = -k_{d,M}C_V(C_M - K_1C_FC_W) \quad (293)$$

- *Reação 2 (etapa controladora)*

$$r_{r2} = k_{r2} K_F C_V \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right) \quad (294)$$

- *Concentração de sítios vazios para as 2 etapas controladoras*

$$C_V = \frac{C_T}{1 + K_F C_F + K_M K_1 C_F C_W + K_{Mx} C_{Mx}} \quad (295)$$

- *Taxas finais por componente*

$$\frac{dC_F}{dt} = \frac{-k_{d,M} \rho_b (C_M - K_1 C_F C_W) + k_{r2} K_F \rho_b \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right)}{[1 + K_F C_F + K_M K_1 C_F C_W + K_{Mx} C_{Mx}]} \quad (296)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{-k_{d,M} \rho_b (C_M - K_1 C_F C_W)}{[1 + K_F C_F + K_M K_1 C_F C_W + K_{Mx} C_{Mx}]} \quad (297)$$

$$\frac{dC_{Mx}}{dt} = \frac{k_{r2} K_F \rho_b \left(C_F - \frac{C_{Mx}}{K_2} \right)}{[1 + K_F C_F + K_M K_1 C_F C_W + K_{Mx} C_{Mx}]} \quad (298)$$

u) Caso XXI: FS/W, dessorção de M para R1 e dessorção de Mx para R2 como etapas controladoras

- *Adsorção de F para R1*

$$C_{FS1} = K_{FS} C_F C_V \quad (299)$$

- *Adsorção de F para R2*

$$C_{FS2} = K_{FS} C_F C_V \quad (300)$$

- *Reação 1 (hidratação)*

$$C_{MS} = K_M K_1 C_F C_W C_V \quad (301)$$

- *Reação 2 (isomerização)*

$$C_{MxS} = K_{Mx} K_2 C_F C_V \quad (302)$$

- *Dessorção de M (etapa controladora)*

$$r_{d,M} = -k_{d,M} C_V (C_M - K_1 C_F C_W) \quad (303)$$

- *Dessorção de Mx (etapa controladora)*

$$r_{d,Mx} = -k_{d,Mx} C_V (C_{Mx} - K_2 C_F) \quad (304)$$

- *Concentração de sítios vazios para as 2 etapas controladoras*

$$C_V = \frac{C_T}{1 + K_F C_F + K_M K_1 C_F C_W + K_{Mx} K_2 C_F} \quad (305)$$

- *Taxas finais por componente*

$$\frac{dC_F}{dt} = \frac{-k_{d,M} \rho_b (C_M - K_1 C_F C_W) - k_{d,Mx} \rho_b (C_{Mx} - K_2 C_F)}{[1 + K_F C_F + K_M K_1 C_F C_W + K_{Mx} K_2 C_F]} \quad (306)$$

$$\frac{dC_M}{dt} = \frac{-k_{d,M} \rho_b (C_M - K_1 C_F C_W)}{[1 + K_F C_F + K_M K_1 C_F C_W + K_{Mx} K_2 C_F]} \quad (307)$$

$$\frac{dC_{Mx}}{dt} = \frac{-k_{d,Mx} \rho_b (C_{Mx} - K_2 C_F)}{[1 + K_F C_F + K_M K_1 C_F C_W + K_{Mx} K_2 C_F]} \quad (308)$$